

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EVERALDO PEDROSA NAHIRNY

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE
CARBONO PREPARADOS COM GRAFITE QUIMICAMENTE TRATADOS
PARA APLICAÇÕES ELETROANALÍTICAS

CURITIBA

2019

EVERALDO PEDROSA NAHIRNY

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE
CARBONO PREPARADOS COM GRAFITE QUIMICAMENTE TRATADOS
PARA APLICAÇÕES ELETROANALÍTICAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior

Coorientador: Prof. Dr. Márcio F. Bergamini

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

N153c

Nahirny, Everaldo Pedrosa

Construção e caracterização de eletrodos de pasta de carbono preparados com grafite quimicamente tratados para aplicações eletroanalíticas [recurso eletrônico] / Everaldo Pedrosa Nahirny. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino Junior – Coorientador: Márcio Fernando Bergamini

1. Eletrodos. 2. Carbono. 3. Grafite. 4. Níquel. 5. Etanol. 6. Bebidas destiladas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Junior, Luiz Humberto. III. Bergamini, Márcio Fernando. IV. Título.

CDD: 541.3724

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EVERALDO PEDROSA NAHIRNY** intitulada: **CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO PREPARADOS COM GRAFITE QUIMICAMENTE TRATADOS PARA APLICAÇÕES ELETROANALÍTICAS**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Março de 2019.



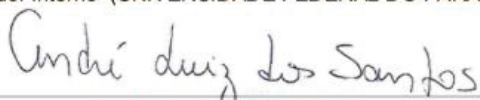
LUIZ HUMBERTO MARCOLINO JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



GILBERTO ABATE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



ANDRÉ LUIZ DOS SANTOS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

AGRADECIMENTOS

Deixo meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores, Luiz Humberto Marcolino Jr e Márcio Fernando Bergamini, por terem me recebido no LabSense e pela dedicação ao me guiar durante este período.

Ao professor Bruno José Gonçalves Da Silva e ao Paulo Roberto de Oliveira pelas valiosas contribuições durante o exame de qualificação. Aos professores Gilberto Abate e André Luiz dos Santos, membros da banca de defesa.

Aos meus grandes amigos, Sergio, Daniel, Gustavo, Paola, Cleyton e Bruno. Sem o apoio deles, essa história não teria o mesmo brilho e nem o mesmo desfecho.

Aos meus pais, Suely Mota Pedrosa Nahirny e Metodio Nahirny, por acreditarem no meu potencial e investirem seu tempo em me educarem para seguir meu caminho com dignidade. Sem o incentivo deles, nada seria possível.

À minha família do LabSense, pelo companheirismo, pelas risadas e pelos vários momentos felizes que só eles poderiam ter proporcionado.

À CAPES pela bolsa concedida.

À Universidade Federal do Paraná, por toda a estrutura disponibilizada para execução do projeto.

RESUMO

Neste trabalho é avaliado a aplicabilidade do grafite tratado de diferentes formas para construção de sensores eletroquímicos. O grafite foi submetido a um tratamento: com ácido nítrico 50% (v/v), com solução piranha e pelo método de Hummers. O material foi caracterizado utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho, difração de raios x, termogravimetria, titulação de Boehm e eletroquimicamente através de voltametria. Os estudos de caracterização do grafite mostraram sua estrutura altamente organizada com grãos de formatos variados. As imagens de MEV mostraram que o grafite tratado pelo método de Hummers foi esfoliado pelo tratamento enquanto os demais tratamentos não mudaram significativamente a sua estrutura, porém foram observadas propriedades físico-químicas diferentes em relação ao grafite não tratado. Tais propriedades foram justificadas através das outras caracterizações. A espectrometria de infravermelho identificou diversos grupos oxigenados no grafite, este resultado pode ser confirmado através da termogravimetria e pela titulação de Boehm. A caracterização voltamétrica mostrou que a corrente capacitiva aumenta conforme o tratamento se torna mais agressivo, sendo observada a menor capacitância no grafite tratado com ácido nítrico enquanto a maior foi encontrada no grafite tratado pelo método de Hummers. A capacidade de adsorção do grafite foi avaliada para os íons níquel II, visando a sua posterior utilização para oxidação de etanol. A possibilidade de aplicação eletroanalítica dos sensores foi estudada para quantificação de etanol em amostras de bebida destilada. O procedimento amperométrico em questão foi otimizado em relação ao número de ciclos no pré-tratamento do eletrodo e o potencial aplicado e apresentou uma resposta analítica linear entre 0,02 e 1,00 mmol L⁻¹ com LOD e LOQ de 0,01 e 0,04 mmol L⁻¹ respectivamente. Os sensores construídos com o grafite tratado pelo método de Hummers foram os que apresentaram melhor desempenho analítico, seu estudo de repetibilidade forneceu um desvio padrão relativo de 10%, apresentando também boa e reprodutibilidade, enquanto nos demais grafites o níquel foi lixiviado para a solução, comprometendo o seu desempenho.

Palavras-chave: Grafite. Eletrodo de Pasta de Carbono. Níquel. Etanol. Bebidas Destiladas.

ABSTRACT

In this work it was evaluated the applicability of treated graphite in different forms for the construction of electrochemical sensors. The graphite was subjected to a treatment with 50% (v / v) nitric acid, piranha solution and the by the Hummers method. The material was characterized by scanning and transmission electron microscopy techniques, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, x-ray diffraction, thermogravimetry, Boehm titration and voltammetrically, by cyclic voltammetry. The graphite characterization studies showed its highly organized structure with grains of irregular shape. The SEM images showed that the graphite treated by the Hummers method was exfoliated while the other treatments did not change its structure significantly, but different physicochemical properties were observed in relation to the untreated graphite. Such properties were justified by other characterizations. Infrared spectrometry has identified various oxygen groups in the graphite, this result can be confirmed by thermogravimetry and Boehm titration. The voltammetric characterization showed that the capacitive current increases as the treatment becomes more aggressive, the lower capacitance was observed in the graphite treated with nitric acid while the largest was found in graphite treated by Hummers method. The adsorption capacity of the graphite was evaluated for the nickel II ions aiming at its subsequent use for the ethanol oxidation. The electroanalytical application of the sensors was studied for ethanol quantification in distilled beverage samples using amperometric methods. This procedure had its number of cycles in the electrode pre-treatment and the applied potential optimized. It was observed a linear analytical response between 0.02 and 1.00 mmol L⁻¹ with LOD and LOQ of 0.01 and 0.04 mmol L⁻¹ respectively. The electrodes constructed with graphite treated by the Hummers method presented the best analytical performance. Its repeatability study obtained a relative standard deviation of 10%, also showing good and reproducibility, while in the other samples the nickel was leached to solution, compromising its performance.

Keywords: Graphite. Carbon Paste Electrode. Nickel. Ethanol. Distilled Beverage.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FAIXA DE POTENCIAIS DE ELETRODOS DE PLATINA, MERCÚRIO E CARBONO EM DIFERENTES ELETRÓLITOS.	17
FIGURA 2. ORGANOGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO DE ELETRODOS COMPÓSITOS.....	21
FIGURA 3. ESTRUTURA DO GRAFITE.	25
FIGURA 4. DIAGRAMA DE BODE.....	28
FIGURA 5. MECANISMO DA REAÇÃO DE ELETROOXIDAÇÃO CATALISADA PELO NIOOH EM MEIO BÁSICO.	30
FIGURA 6. ESTRUTURA MOLECULAR DO ETANOL	31
FIGURA 7. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO METABOLISMO DA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA.	32
FIGURA 8. RESUMO DAS ETAPAS DO TRATAMENTO DO GRAFITE UTILIZANDO ÁCIDO NÍTRICO	35
FIGURA 9. RESUMO DAS ETAPAS DO TRATAMENTO DO GRAFITE UTILIZANDO SOLUÇÃO PIRANHA.....	36
FIGURA 10 RESUMO DAS ETAPAS DO TRATAMENTO DO GRAFITE PELO MÉTODO DE HUMMERS	36
FIGURA 11. ESQUEMA DE UM EPC, ONDE (A) CORRESPONDE A UMA HASTE DE COBRE, (B) É UM TUBO DE PVC E (C) A PASTA DE CARBONO.....	37
FIGURA 12. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM AMPLIAÇÃO DE 50000X DO GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.....	46
FIGURA 13. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO GRAFITE NÃO TRATADO EM AMPLIAÇÃO DE 20000X DO (A) GNT, (B) GA, (C) GSP E (D) GH.....	47
FIGURA 14. ESPECTROS RAMAN DO GRAFITE TRATADOS E NÃO TRATADO, NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DA BANDA G.....	49
FIGURA 15. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.	51
FIGURA 16. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.....	53

FIGURA 17. ESPECTROS DE RAIOS X POR EDS DO GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.	54
FIGURA 18. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO, ATMOSFERA DE AR COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C MIN ⁻¹	55
FIGURA 19. COMPARATIVO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REGISTRADOS EM SOLUÇÃO DE KCl 0,1 mol L ⁻¹ DOS ELETRODOS PREPARADOS COM (A) GA, (B) GSP e (C) GH COMPARADOS COM GNT	58
FIGURA 20. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS ELETRODOS (A) GNT, (B) GA, (C) GSP E (D) GH OBTIDOS EM MEIO DE KCl 0,1 mol L ⁻¹ E SEUS RESPECTIVOS GRÁFICOS DE VARIAÇÃO DE CORRENTE CAPACITIVA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.	60
FIGURA 21. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM SOLUÇÃO DE K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ , UTILIZANDO KCl 0,10 mol L ⁻¹ COMO ELETRÓLITO SUPORTE E O EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA NAS CORRENTES DE PICO ANÓDICA E CATÓDICA NOS ELETRODO COMPÓSITO UTILIZANDO (A) GNT, (B) GA, (C) GSP E (D) GH.....	63
FIGURA 22. PERFIL VOLTAMÉTRICO DO PAR REDOX Ni(OH) ₂ /NiOOH EM SOLUÇÃO DE KOH 0,10 mol L ⁻¹ (v = 0,05 V s ⁻¹), APÓS A ADSORÇÃO DE Ni ²⁺ POR 60 s EM SOLUÇÃO DE ACETATO DE NÍQUEL 0,5 mol L ⁻¹ . UTILIZANDO UM EPC CONSTRUÍDO COM GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO	65
FIGURA 23. VARIAÇÃO DA CORRENTE DE PICO ANÓDICA (NORMALIZADA) DA FORMAÇÃO DE NiOOH EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS EM SOLUÇÃO DE KOH 0,1 mol L ⁻¹ A UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,05 V s ⁻¹	66
FIGURA 24. MAPEAMENTO DE EDS DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO CONTENDO 75% GRAFITE E 25% DE NUJOL; APÓS A ETAPA DE ADSORÇÃO DO NÍQUEL, ANTES DA CICLAGEM DO ELETRODO PARA FORMAÇÃO DO NiOOH EM AMPLIAÇÃO DE 1500X (A) GNT, (B) GNT, COM Ni	

ADSORVIDO, (C) GA, COM Ni ADSORVIDO, (D) GSP E COM Ni ADSORVIDO.	67
FIGURA 25. MAPEAMENTO DE EDS DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO CONTENDO GH 15%; APÓS A ETAPA DE ADSORÇÃO NO Ni, ANTES DA CICLAGEM DO ELETRODO PARA FORMAÇÃO DO NiOOH EM AMPLIAÇÃO DE 1500X (A) SEM NÍ ADSORVIDO (B) COM Ni ADSORVIDO.	68
FIGURA 26. MAPEAMENTO DE EDS DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO APÓS A ETAPA DE ADSORÇÃO NO NÍQUEL E CICLAGEM DO ELETRODO PARA FORMAÇÃO DO NiOOH. (A) GA, (B) GSP, (C) GH NA PROPORÇÃO DE 15%.	69
FIGURA 27. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS UTILIZANDO UM ELETRODO CONSTRUÍDO COM GH MODIFICADO COM NÍQUEL E NÃO MODIFICADO, EM SOLUÇÃO DE KOH 0,10 mol L ⁻¹ NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ETANOL 0,01 mol L ⁻¹	70
FIGURA 28. RESPOSTAS AMPEROMÉTRICAS DOS ELETRODOS DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO E NÃO MODIFICADO EM RELAÇÃO A ADIÇÃO DE ETANOL (A) E A CURVA ANALÍTICA CORRESPONDENTE AOS SEUS RESPECTIVOS ELETRODOS (B).	72
FIGURA 29. VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO SENSOR (NORMALIZADA) EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA PASTA DE CARBONO, (A) GH, (B) GA E GSP.	73
FIGURA 30. SENSIBILIDADE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO PARA DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM MEIO DE KOH 0,10 mol L ⁻¹ NOS ELETRODOS COM GRAFITE TRATADOS.	74
FIGURA 31. ESTUDO DE REPETIBILIDADE DA SENSIBILIDADE DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO COM GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.	76
FIGURA 32. AMPEROGRAMA OBTIDO DURANTE O ESTUDO DE INTERFERENTES FAZENDO ADIÇÕES DE ADIÇÃO DE ETANOL, SULFITO E GLICOSE.	77

FIGURA 33. (A) AMPEROGRAMA OBTIDO EM UMA AMOSTRA DE UÍSQUE
DURANTE O PROCEDIMENTO DE ADIÇÃO E
RECUPERAÇÃO E SUA RESPECTIVA (B) CURVA ANALÍTICA.79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. ÁREAS NORMALIZADAS E A RAZÃO ENTRE AS BANDAS D E G DAS AMOSTRAS DE GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.....	50
TABELA 2. GRUPOS ÁCIDOS TOTAIS NAS AMOSTRAS DE GRAFITE OBTIDOS A PARTIR DA TITULAÇÃO DE BOEHM.	56
TABELA 3. CAPACITÂNCIA CALCULADA PARA OS EPCS COM GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.	61
TABELA 4. FIGURAS DE MÉRITO AVALIADAS PARA SENSORES COM GRAFITE TRATADO COM ÁCIDO NÍTRICO, COM SOLUÇÃO PIRANHA E PELO MÉTODO DE HUMMERS. (N=6).....	75
TABELA 5. RESULTADOS OBTIDOS PARA ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ETANOL EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE BEBIDAS DESTILADAS UTILIZANDO UM ELETRODO CONSTRUÍDO COM GH 15% EM MEIO DE KOH 0,10 mol L ⁻¹	78
TABELA 6. TEOR ALCOÓLICO DAS AMOSTRAS MEDIDAS ATRAVÉS DA DENSIDADE E PELO MÉTODO AMPEROMÉTRICO E OS RESTADOS DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO; EXPERIMENTO REALIZADO EM TRIPLICATA.	79

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

EQM	Eletrodo quimicamente modificado
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
PVC	Policloreto de vinila
HPLC	High performance liquid chromatography
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
ANVISA	Agencia nacional de vigilância sanitária
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
R^2	Coeficiente de determinação
GNT	Grafite não tratado
GA	Grafite tratado com ácido nítrico
GSP	Grafite tratado com solução piranha
GH	Grafite tratado pelo método de Hummers

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	SENSORES ELETROQUÍMICOS	16
1.2.	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	18
1.3.	ELETRODOS COMPÓSITO	20
1.4.	GRAFITE	24
1.4.1.	Tratamento do grafite	25
1.5.	HIDRÓXIDO DE NÍQUEL	27
1.6.	ETANOL	31
2.	OBJETIVOS	34
2.1.	OBJETIVO GERAL	34
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1.	TRATAMENTO QUÍMICO DO GRAFITE	35
3.2.	CONSTRUÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO	37
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE TRATADO/NÃO TRATADO	38
3.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de raio x por Energia Dispersiva	38
3.3.2.	Microscopia eletrônica de transmissão	38
3.3.3.	Espectrometria Raman	39
3.3.4.	Difração de raio x	39
3.3.5.	Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier	39
3.3.6.	Análise termogravimétrica	40
3.3.7.	Titulação de Boehm	40
3.4.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE	40
3.4.1.	Área eletroativa	41
3.4.2.	Capacitância dos eletrodos	41
3.4.3.	Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com níquel	41
3.4.4.	Caracterização da superfície do eletrodo contendo íons níquel	42
3.5.	DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS	42
3.5.1.	Avaliação do potencial analítico do eletrodo de pasta de carbono contendo íons níquel para determinação de etanol	42

3.5.2.	Efeito da composição do eletrodo e do potencial de detecção no desempenho analítico	42
3.5.3.	Otimização do procedimento amperométrico.....	43
3.5.4.	Figuras de mérito.....	43
3.5.5.	Interferentes	44
3.5.6.	Repetibilidade e reprodutibilidade.....	44
3.5.7.	Quantificação de etanol nas amostras	44
3.5.8.	Estudo de precisão	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE	46
4.1.1.	Morfologia do grafite.....	46
4.1.2.	Espectroscopia Raman.....	48
4.1.3.	Espectroscopia na região do infravermelho	50
4.1.4.	Difratometria de raios x.....	52
4.1.5.	Espectroscopia de raios x por energia dispersiva	54
4.1.6.	Análise termogravimétrica	55
4.1.7.	Titulação de Boehm.....	56
4.2.	CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO	57
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO NA ADSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL	64
4.3.1.	Perfil voltamétrico do níquel no eletrodo de pasta de grafite.....	64
4.3.2.	Mapeamento de EDS do eletrodo contendo íons níquel	66
4.3.3.	Avaliação do potencial analítico do eletrodo de pasta de carbono contendo íons níquel para determinação de etanol	70
4.3.4.	Efeito da composição do eletrodo e do potencial de detecção no desempenho analítico	73
4.4.	DESEMPENHO ANALÍTICO E DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS	75
5.	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

1.1. SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sensores eletroquímicos desempenham um papel fundamental nos procedimentos eletroanalíticos, pois são dispositivos que permitem obter informações sobre a concentração de alguma espécie de interesse a partir da interação com a amostra, transformando esse reconhecimento em um sinal detectável [1]. O sinal registrado apresenta uma dependência com relação ao parâmetro físico-químico monitorado. No caso de um sensor eletroquímico, a interação entre o sítio de reconhecimento e o analito é traduzida em alguma propriedade elétrica [1–3]. Diversas técnicas podem ser empregadas, sendo os três principais tipos de sensores baseados em condutometria, potenciometria e voltametria/amperometria. Cada um desses sistemas apresenta um conjunto de características que permite diferentes tipos de estudos [1].

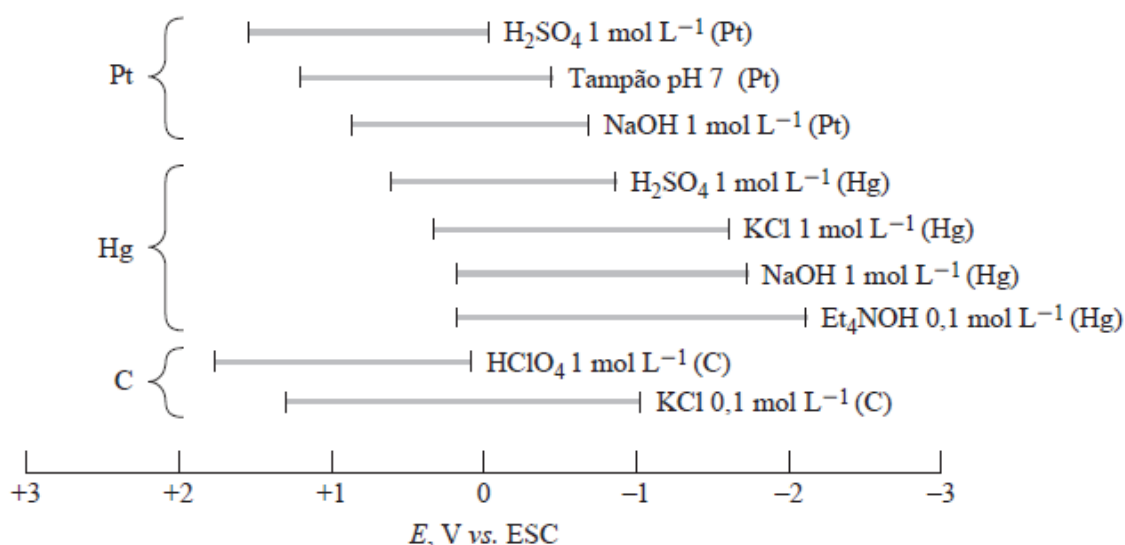
Os sensores condutométricos são construídos de forma a se obter a condutância de soluções iônicas baseando-se na mobilidade das espécies iônicas em solução, contudo, eles não são seletivos pois a condutividade da solução depende de todas as espécies iônicas presentes no meio. Os sensores potenciométricos, por sua vez, medem o potencial estabelecido entre dois eletrodos, indicador e referência, sem o desenvolvimento de corrente elétrica. Diferentes dos sistemas condutométricos, os sensores potenciométricos se mostram mais seletivos, pois respondem a um equilíbrio específico na interface eletrodo/solução que depende apenas do material e da forma com que o eletrodo indicador foi fabricado [1–3].

No que se refere aos sensores amperométricos/voltamétricos, o conjunto experimental geralmente consiste em uma célula de três eletrodos, um eletrodo de referência, um de trabalho e um auxiliar (ou contra-eletrodo). Ao eletrodo de trabalho é aplicado um valor predeterminado de potencial (em relação a um eletrodo de referência), que promove reações redox na superfície desse eletrodo, gerando uma corrente elétrica que é proporcional a concentração das espécies eletroativas que sofrem o processo de oxidação ou redução [2,4]. A corrente elétrica circula entre o eletrodo de trabalho e o contra

eletrodo. Quando a perturbação do potencial é feita utilizando uma varredura de potencial, a técnica é chamada de voltametria. Nesses sistemas, informações qualitativas e quantitativas podem ser obtidas a partir das curvas de corrente elétrica em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. As formas de aplicação de potencial e de coleta da corrente elétrica definem as diferentes modalidades de voltametrias que existem (voltametria de varredura linear, cíclica, pulso normal, pulso diferencial, entre outras) [2,4].

Os sensores amperométricos/voltamétricos podem ser construídos de diversas formas, tamanhos e materiais. No que se refere aos materiais, destaque para condutores metálicos (exemplo: mercúrio, ouro, prata e platina) e grafíticos (exemplo: grafite pirolítico e carbono vítreo). O uso de diferentes materiais proporciona diferentes desempenhos para esses sensores como, por exemplo, o intervalo útil de potencial, pois esse parâmetro depende não apenas da reação de eletrodo, mas também do material do eletrodo. Normalmente, em meio aquoso, a faixa de potencial de cada eletrodo é limitada por reações de oxidação e redução da água [2,4,5]. A FIGURA 1 ilustra a faixa de potencial útil verificada para eletrodos frequentemente utilizados em determinações voltamétricas.

FIGURA 1. FAIXA DE POTENCIAIS DE ELETRODOS DE PLATINA, MERCÚRIO E CARBONO EM DIFERENTES ELETRÓLITOS.



Fonte: Skoog, et al., 2014 [2].

Da FIGURA 1 é possível observar que os eletrodos de platina apresentam amplas faixas de potencial de trabalho na região de valores positivos enquanto eletrodos de mercúrio apresentam uma ampla faixa no sentido de potencial mais negativo. Eletrodos de carbono estão em uma faixa intermediária aos dois.

Desde o advento da polarografia, em 1922, o mercúrio é amplamente utilizado como eletrodo, pois apresenta um elevado sobrepotencial para formação de hidrogênio, o que confere ao sensor uma ampla faixa de potencial de trabalho em regiões de potenciais mais negativos [6]. Além disso, quando utilizado na forma de gota, o eletrodo de mercúrio tem sua superfície facilmente renovada, eliminando problemas de passivação e contaminação do sensor. Contudo, devido a sua elevada toxicidade, a manipulação frequente do mercúrio exige alguns cuidados que podem ser dispendiosos, dependendo da frequência a qual ele é utilizado. O mercúrio deve ser totalmente recolhido, armazenado e tratado que possa ser utilizado novamente sem promover riscos ambientais ou a saúde do operador [7].

Tendo em mente as particularidades de cada sistema, o desenvolvimento de sensores mais robustos e com características aprimoradas tem recebido grande atenção. Um exemplo disso é a criação de eletrodos modificados.

1.2. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos é de grande interesse na comunidade científica, uma vez que são dispositivos, geralmente, de baixo custo, que podem ser portáteis, permitem a descentralização de análises, apresentam respostas rápidas e podem ser miniaturizados sem perda de sensibilidade. A resposta do sensor eletroquímico depende principalmente das propriedades físico-químicas da interface eletrodo/solução. Assim, o controle dessa região permite alterar as características de interação do eletrodo com eventuais analitos, ou seja, suas características podem mudar de acordo com a modificação que a superfície eletródica recebe [1–3,8].

Quando os eletrodos de trabalho têm suas características superficiais alteradas pela presença de alguma espécie química, ele passa a ser

denominado Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM ou CME, do inglês: *Chemically Modified Electrodes*). Esse termo foi introduzido em 1975, por Muray e Moses, para se referir aos eletrodos contendo outras espécies ancoradas em sua superfície o que conferiu ao dispositivo novas propriedades físico-químicas. O objetivo destas modificações geralmente é promover melhorias nessas propriedades, como por exemplo, transferência de elétrons na interface eletrodo/solução mais eficientes, seletividade na resposta frente a algum analito específico e/ou uma maior capacidade de adsorção de espécies de interesse [3,9,10].

A forma para se efetuar uma modificação no eletrodo depende das propriedades físico-químicas do modificador e do eletrodo, podem ser citadas quatro que são amplamente empregadas [10], sendo elas a:

Adsorção: O eletrodo permanece imerso em uma solução que contém o agente modificador e depois ocorre a limpeza e/ou a secagem do eletrodo. Consiste no método mais simples para modificar um eletrodo, porém é capaz apenas de imobilizar uma monocamada do modificador na sua superfície. O método da adsorção depende muito da afinidade que o modificador possui com a superfície do eletrodo, o que pode comprometer a sua reprodutibilidade e a vida útil do sensor.

Ligação covalente: As modificações baseadas em ligações covalentes consistem em reagir o agente modificador com os grupos funcionais da superfície do eletrodo. Diferentemente da adsorção, este método gera uma modificação mais estável, pois o modificador não é lixiviado com a mesma facilidade do que um modificador adsorvido. Contudo essas reações costumam ser complexas e demandam de muito tempo para que a fabricação do eletrodo seja concluída.

Recobrimento por membrana polimérica: esta técnica consiste em formar um filme recobrindo toda a superfície do eletrodo. Para que a modificação seja efetiva, o filme deve ser condutor, ou permeável ao eletrólito suporte e ao analito. A sua principal diferença diante dos outros dois métodos é a possibilidade de se formar várias camadas poliméricas, que pode acarretar numa amplificação do sinal de resposta do analito.

Materiais compósitos: consiste em misturar um agente modificador ao material do eletrodo. Embora a modificação de eletrodos permita a construção

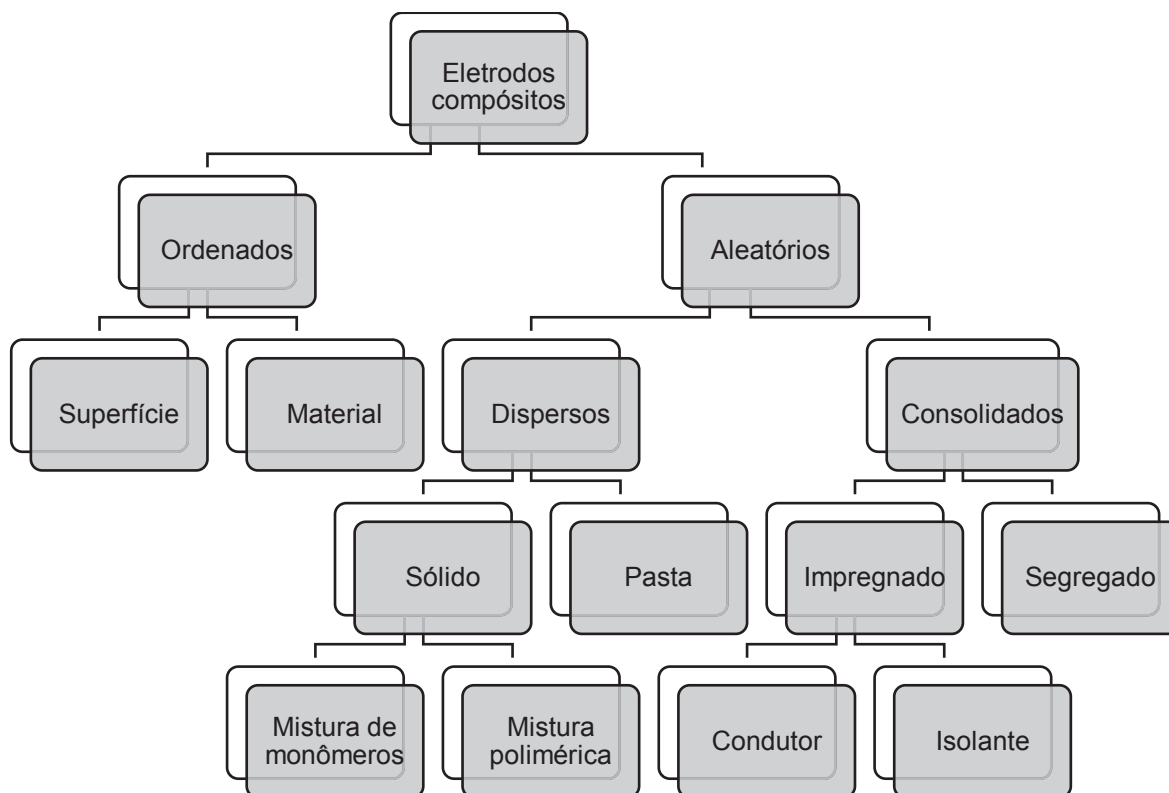
de sensores com melhor desempenho analítico, isto muitas vezes demanda tempo para executar a modificação o que nem sempre é justificado pela amostra analisada. Desta forma, o uso de plataformas condutoras que atuem apenas como transdutores mais eficientes já fornece eletrodos adequados para diversas aplicações, sem a necessidade de muitas etapas de preparação. Dentro deste contexto, a alternativa mais viável para contornar este problema é a utilização de eletrodos compósito.

1.3. ELETRODOS COMPÓSITO

Os eletrodos compósitos são aqueles construídos misturando-se um ou mais compostos, sendo, na maioria das vezes, um material condutor (normalmente em pó) e um aglutinante como por exemplo óleo mineral. A sua principal vantagem em relação aos eletrodos tradicionais se deve a grande variedade de possibilidades para sua construção [11].

Para ilustrar a sua grande diversidade, Tallman e Petersen propuseram uma classificação para os eletrodos compósitos, resumidamente representado pelo diagrama da FIGURA 2, onde os eletrodos estão classificados de acordo com a sua forma e composição [11].

FIGURA 2. ORGANOGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO DE ELETRODOS COMPÓSITOS.



FONTE: Adaptado de Tallman e Petersen [11].

O diagrama sugere que os eletrodos compósitos podem ser classificados em ordenados, quando uma das fases (condutora ou isolante) está confinada na superfície da outra, ou permeados pelo material do eletrodo; e como aleatórios, que podem ser classificados de diferentes maneiras de acordo com a forma que o condutor está distribuído na matriz do compósito. Dentro da classe dos eletrodos compósitos ordenados, eles ainda podem ser divididos em compósitos ordenados de superfície, quando o material condutor está confinado a superfície do sensor, ou compósito material ordenado, em que o material condutor esta permeado de maneira ordenada no eletrodo [11].

Dentro da classe dos aleatórios, diz-se que o compósito é consolidado quando o condutor está distribuído de forma reticular e existem regiões com o condutor e o isolante puros ocupando áreas específicas do compósito. Um exemplo deste tipo de eletrodo são os grafites de lápis, pois são constituídos em uma mistura de argila e grafite com regiões que contém apenas argila e outras com apenas grafite. Porém, quando a fase condutora e a fase isolante estão distribuídas aleatoriamente, o compósito é classificado como disperso,

podendo ocorrer na forma de sólido ou em pasta. Um eletrodo sólido consiste naquele em que o eletrodo mantém uma forma rígida, normalmente eles são fabricados em uma matriz monomérica como, por exemplo, os compósitos epóxi/grafite; ou por uma mistura polimérica, como nos compósitos de polietileno/grafite [11].

Eletrodos compósitos com consistência de pasta são preparados pela mistura de um material condutor e um líquido aglutinante [11]. Esses eletrodos são muito versáteis devido a simplicidade no preparo, fácil renovação da superfície [12,13] e baixo custo [14]. Além disso, há a possibilidade de adicionar outros componentes à mistura que atuem como agentes modificadores do eletrodo [10].

O eletrodo compósito mais conhecido é o Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC), que foi proposto por Adams, em 1959, que tinha como objetivo construir um eletrodo gotejante de carbono. Sua tentativa inicial foi mal sucedida, porém, como resultado foi obtido o primeiro compósito de carbono [10,15]. A invenção de Adams mostrou-se bastante impactante do ponto de vista científico e a partir de então, surgiu-se uma nova linha de pesquisa dedicada ao estudo dos eletrodos compósitos de pasta de carbono que abrangem desde alterações nas composições do compósito, modificações químicas dos seus constituintes, imobilização de enzimas para construção de biossensores eletroquímicos e a inserção do carbono em matrizes mais robustas, como por exemplo a construção de eletrodos impressos [1,16,17].

De modo geral, os eletrodos de pasta de carbono são macios e não compactados. Para a construção destes eletrodos, a pasta é inserida em suportes especiais, como por exemplo, seringas e tubos de PVC que são capazes de manter o seu conteúdo durante as análises, enquanto um fio condutor mantém o contato elétrico entre o compósito e todo o aparato instrumental. A vantagem desta configuração consiste na facilidade de renovação de sua superfície, caso seja necessário [14,16,17]

Svancara et al.[17] reportaram um trabalho de revisão bibliográfica comemorativa de 50 anos da invenção do eletrodo de pasta de carbono, em que enfatizam que para a construção de um “bom” eletrodo de carbono em pó (grafite) as partículas precisam estar em escala micrométrica, distribuídas homogeneamente, com elevada pureza e com baixa capacidade de adsorção.

Além disso, o aglutinante utilizado deve ser escolhido cautelosamente, pois é desejável que apresente algumas características, tais como elevada pureza, baixa reatividade e volatilidade, viscosidade elevada, insolúvel em matrizes aquosas e imiscível em solventes orgânicos. O óleo mineral, parafina e a vaselina são os aglutinantes mais utilizados para essa finalidade.

No que diz respeito às propriedades eletroquímicas dos eletrodos compósito, Rice, Galus e Adams apresentaram um trabalho discutindo aspectos fundamentais sobre estes eletrodos [18]. Os autores caracterizaram eletroquimicamente eletrodos de pasta de carbono comparando aspectos relacionados à transferência eletrônica em função da composição e o tipo de aglutinante empregados para a preparação da pasta de carbono. Foram escolhidas como sondas voltamétricas as espécies íons ferri/ferrocianeto e o ácido 3,4-dihidroxifenilacético. Neste estudo foi observado experimentalmente, através de voltametria cíclica que o aumento da quantidade de aglutinante utilizado no eletrodo reduz a constante de transferência eletrônica. O mesmo efeito foi observado, porém com menor intensidade, ao substituir o aglutinante por um de cadeia carbônica maior, demonstrando-se assim a importância da escolha do aglutinante na composição do eletrodo.

Além do efeito da composição e do aglutinante, os autores observaram também que o pré-tratamento do grafite influenciou de forma marcante a eficiência da transferência de elétrons nos eletrodos de pasta de carbono. Foi verificado que o tratamento oxidativo do grafite aumenta a quantidade de grupos contendo oxigênio na superfície do eletrodo, tornando-o mais hidrofílico e com uma melhora significativa na constante de transferência eletrônica. A oxidação do pó de grafite foi realizada empregando oxidantes “fortes” como por exemplo o tratamento com Ag^{2+} (obtido a partir de solução de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e íons prata I (Ag^+)), a constante de transferência eletrônica melhorou significativamente, apresentando valores de $2,9 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ sem tratamento para aproximadamente $1,0 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ após o tratamento oxidativo. Os autores também avaliaram o efeito de tratamento anódico nos eletrodos, e neste caso foi verificada uma melhora na taxa de transferência de elétrons [18].

Ilustrando o potencial dos compósitos de carbono não tratado, Sys et al. desenvolveram um método para determinação de vitamina E em óleos e margarinas utilizando voltametria de redissolução anódica em um eletrodo de

pasta de carbono vítreo sem tratamento prévio do carbono. Foram testados diversos aglutinantes, tais como polipropileno, parafina em óleo e em cera, vaselina, BMIM-PF₆ (1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato) e TCP (fosfato de tricresol). O procedimento foi comparável à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), sendo capaz de quantificar a vitamina E na faixa 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo com parafina em óleo com tempo de pré-concentração de 5 min [19]. No que tange os aglutinantes, pode se verificar diversas possibilidades com destaque para o uso de polímeros orgânicos e, por isso, vem sendo amplamente estudados [20–24]

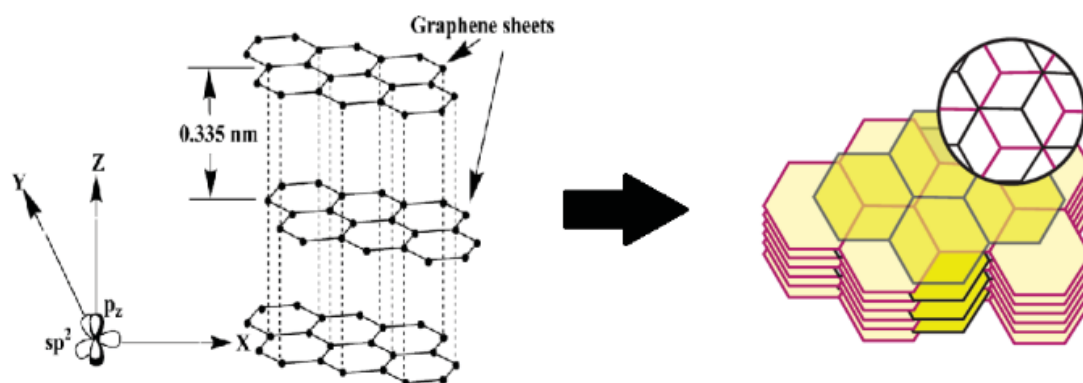
Na fabricação dos EPCs, diversos materiais condutores a base de carbono são reportados, como nanotubos de carbono e grafeno [25,26]. Embora formas de carbono descobertas nas últimas décadas tenham se destacado nos anos mais recentes, o grafite ainda é o material condutor mais utilizado na preparação de compósitos.

1.4. GRAFITE

O grafite é o alótropo do carbono mais estável a condições normais de temperatura e pressão. Apresenta uma estrutura lamelar, na qual várias camadas de grafeno estão arranjas com átomos de carbono híbridos sp^2 formando hexágonos com ligações π deslocalizadas, o que confere ao grafite uma condutividade elétrica na ordem de 30 kS cm^{-1} na direção paralela as lamelas, porém a condutividade entre as lamelas é significativamente menor, na ordem de 5 S cm^{-1} [27–29].

As lamelas planas estão ligadas entre si através de ligações de van der Waals, em planos alternados, de forma que um átomo de carbono nunca fique sobreposto aos átomos das lamelas que estão logo acima ou abaixo, assim como ilustrado pela FIGURA 3. A distância média entre as lamelas é de 335 pm, o que possibilita a inserção de íons entre as lâminas de grafeno, formando compostos de intercalação que podem mudar suas propriedades, como por exemplo, aumentar sua condutividade elétrica quando inserido íons de metais alcalinos [27–29].

FIGURA 3. ESTRUTURA DO GRAFITE.



FONTE: Adaptado de Shriver e Atkins [29] e Sengupta, R. et al. [27].

Com aparência escura e brilhante, apresentando propriedades únicas de condutividade, estabilidade térmica, química e as suas camadas fracamente ligadas, o grafite possui uma grande diversidade de aplicações, podendo ser usado na fabricação do lápis, lubrificantes, lonas de freios, escovas para motores elétricos, entre outros. Além disso, suas aplicações ganham destaque na eletroquímica. O grafite é amplamente usado como eletrodo de pilhas, baterias, fabricação de aço e eletrodos para fins científicos [29–32].

Ilustrando a aplicabilidade do grafite para fins científicos, Purushothama, H.T. e colaboradores, utilizaram grafite utilizado em lápis como sensor para construção de uma cela eletroquímica utilizada para determinação de clorpromazina, um fármaco empregado para o tratamento de distúrbios mentais, tais como esquizofrenia e bipolaridade e depressão. Para a determinação do analito em amostras de comprimidos foi utilizada voltametria de pulso diferencial e utilizando o método da adição de padrão. O procedimento otimizado apresentou uma boa linearidade entre a faixa de concentração de 0,01 a 0,08 $\mu\text{mol L}^{-1}$. [33]

1.4.1. Tratamento do grafite

Devido à grande estabilidade química do grafite, poucos tratamentos são capazes de promover alguma alteração na sua estrutura. Porém, o grafite pode ser funcionalizado através de tratamentos, químicos ou físicos, promovendo a formação de grupos funcionais e/ou defeitos estruturais que

podem conferir novas propriedades ao material [34–36]. Existem dois métodos bem estabelecidos na literatura por serem capazes de oxidar o grafite e aumentar significativamente o teor de oxigênio da sua composição. Sendo eles o método de Broddie [37] e o método de Hummers [38].

O método de Brodie surgiu alguns anos antes do método de Hummers e consiste em uma série de etapas de oxidação do grafite utilizando clorato de sódio, ácido nítrico fumegante e depois de algum tempo, sob aquecimento, o óxido de grafite que foi formado é lavado com água [37]. O método em questão garante ao grafite algumas propriedades que não são observadas no método de Hummers, por exemplo uma temperatura maior de esfoliação e a capacidade de intercalar seletivamente o metanol e o etanol em misturas binárias contendo água [39].

O método de Hummers, por sua vez, promove a formação de oxidação do grafite utilizando ácido sulfúrico, nitrato de potássio e permanganato de potássio, sendo a reação encerrada utilizando-se peróxido de hidrogênio [38]. A principal vantagem do método de Hummers em relação ao método de Brodie está na utilização de materiais menos perigosos, uma vez que o uso de clorato pode promover explosões e confere um risco elevado ao operador. Além disso também é relatado que o óxido de grafite sintetizado por este método também apresenta maior teor de oxigênio, o que pode conferir propriedades adsorptivas interessantes ao material além de torná-lo mais reativo e com características hidrofílicas.

Para ilustrar as propriedades adsorptivas do óxido de grafite, Olanipekun et al. estudaram o efeito do tratamento do grafite na adsorção de íons chumbo. Neste estudo, o grafite foi tratado pelo método de Hummers e foi verificado que o aumento dos grupos funcionais no grafite promoveu uma melhoria na eficiência e na capacidade de adsorção do chumbo. De acordo com os autores foi possível atingir eficiência na faixa de 98%, mostrando-se um bom material para o tratamento de efluentes [40].

Além desses dois métodos, também existem estudos sobre o efeito de pré-tratamentos sobre o pó condutor, Urbaniczky e Lundstrom investigaram o comportamento do grafite após um tratamento em atmosfera redutora e oxidante nas características da resposta voltamétrica do eletrodo. A capacitância e alguns parâmetros cinéticos foram avaliados utilizando como

sonda eletroquímica o par redox ferri/ferrocianeto e hidroquinona. Neste estudo foi observado que os eletrodos com maior capacitância apresentam melhor taxa de transferência de elétrons, porém a sua corrente residual foi muito maior, o que não seria vantajoso para aplicação de fins analíticos. Contudo, o tratamento do grafite em atmosfera de hidrogênio melhorou o desempenho dos eletrodos, reduzindo a sua capacitância e a corrente de fundo enquanto o tratamento em ambiente oxidante também melhorou as propriedades do eletrodo, entretanto com menor eficiência em relação ao tratamento em ambiente redutor, o que indica que a capacitância do eletrodo depende principalmente da quantidade de grupos oxigenado na superfície do grafite [41].

Trabalhos empregando eletrodos a base de carbono, com especial atenção aos eletrodos de pasta de carbono, envolvem diversas frentes de pesquisa. Pode-se verificar desafios na aplicação dos sensores em diferentes tipos de amostras, na determinação de diversos analitos, no uso de sistemas alternativos (microfluídicos, por exemplo) [42] e na avaliação de agentes modificadores e na construção de biossensores [43].

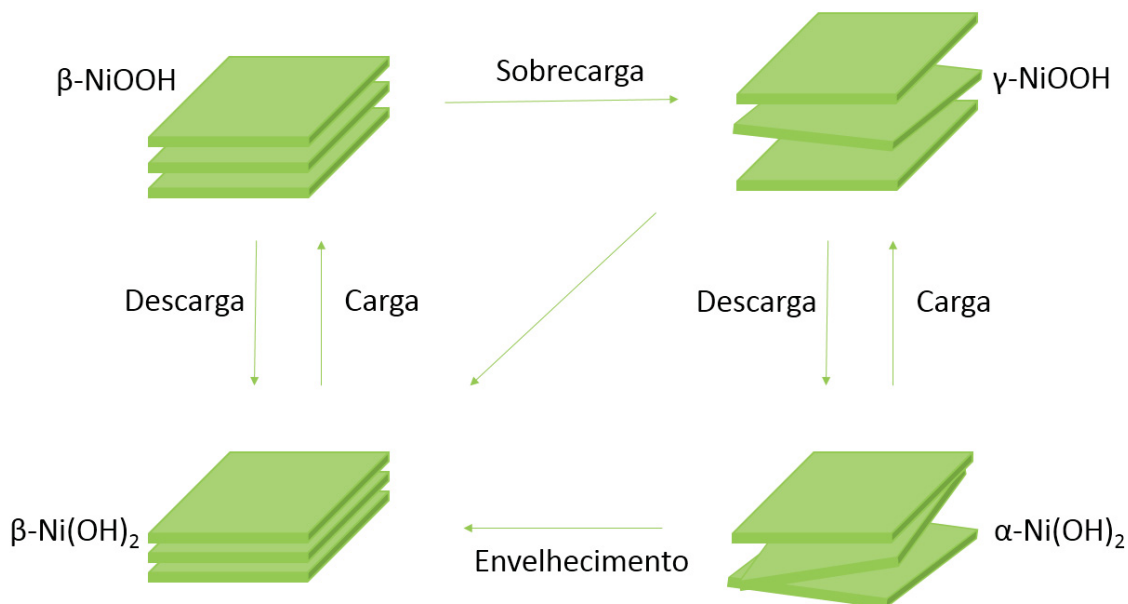
Neste sentido, o grafite oxidado pode ser utilizado para promover a imobilização ou o ancoramento de substâncias que alteram as propriedades físico-químicas da superfície que permitem monitorar uma reação que não seria possível sem a contribuição do modificador. Tomando como exemplo o uso de íons níquel para promover a eletrocatalise da oxidação de etanol [44,45].

1.5. HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

O hidróxido de níquel, também chamado de óxido de níquel hidratado ($\text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) vem sendo estudado para aplicações em baterias, sendo empregado como cátodo nestes dispositivos devido as suas propriedades eletroquímicas. Possui uma estrutura cristalina lamelar que varia de acordo com o seu grau de organização. As formas mais comuns são as estruturas α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sendo que a α apresenta maior nível de desordem [46]. Além disso, o hidróxido de níquel pode apresentar uma forma oxidada em meio básico, o NiOOH , que também apresenta duas estruturas distintas, sendo elas

a β e a γ . O diagrama de Bode, ilustrado na FIGURA 4, representa de forma simplificada as possíveis formas que o Ni(OH)_2 e o NiOOH possuem.

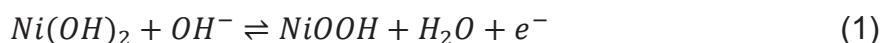
FIGURA 4. DIAGRAMA DE BODE



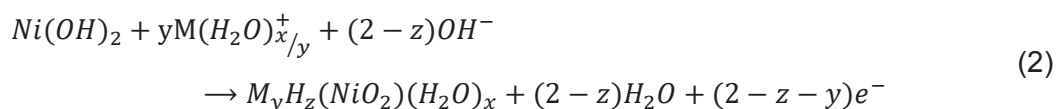
FONTE: Adaptado de Hutton [47] e Bode [48]

De acordo com o diagrama de Bode, o Ni(OH)_2 e a sua forma oxidada podem existir em suas diferentes formas, sendo que a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é facilmente convertida a β através da ciclagem do eletrodo enquanto a fase $\gamma\text{-NiOOH}$ pode ser obtida a partir de uma sobrecarga. Devido ao elevado nível de desordem das fases α e γ , a distância entre as lamelas é maior (7 e 8 Å, respectivamente) comparados com as fases β (4,8 Å do NiOOH e 4,6 Å do Ni(OH)_2) o que permite que os sítios ativos do hidróxido fiquem mais expostos, melhorando suas propriedades eletroquímicas, porém o estresse mecânico provocado durante a sua transformação pode ser irreversível e danificar o eletrodo [46].

De maneira simplificada, a formação do NiOOH pode ser escrita assim como representado pela Equação 1, porém estudos em microbalança sugerem que o mecanismo de oxidação do Ni(OH)_2 é um pouco mais complexo do que isso [49].



De acordo com a Equação 1, seria de se esperar que o eletrodo perdesse a massa correspondente ao átomo de hidrogênio perdido durante a reação, enquanto na prática é observado um ganho de massa, que foi justificada pela associação dos cátions dos eletrólitos assim como representado na Equação 2 [49].



Outras fases já foram propostas para o hidróxido de níquel, Debela et al. sugerem a existência de uma fase β -Ni(OH)₂ “mal cristalizada”. A sua diferença se dá pela má formação dos cristais de hidróxido de níquel, gerando pequenos defeitos na sobreposição das lamelas [50]. Essas fases podem apresentar diferentes propriedades físico-químicas. Bernard et al. mostrou o efeito que o grau de cristalização tem sobre a reatividade do material. Neste estudo foi verificado que quanto mais elevado nível de desordem, maior será a reatividade do Ni(OH)₂ [51].

O hidróxido de níquel possui propriedades extremamente versáteis com uma ampla gama de aplicações, principalmente na sua forma oxidada. O Ni (III) possui orbitais semipreenchidos que são capazes de catalisar a oxidação de moléculas orgânicas tais como carboidratos [47], álcoois [47,52] e aldeídos [53]; permitindo a utilização do hidróxido de níquel em células combustíveis e na síntese orgânica [54,55]. Mas a sua aplicação como modificador em sensores eletroquímicos também vem ganhando destaque na comunidade científica.

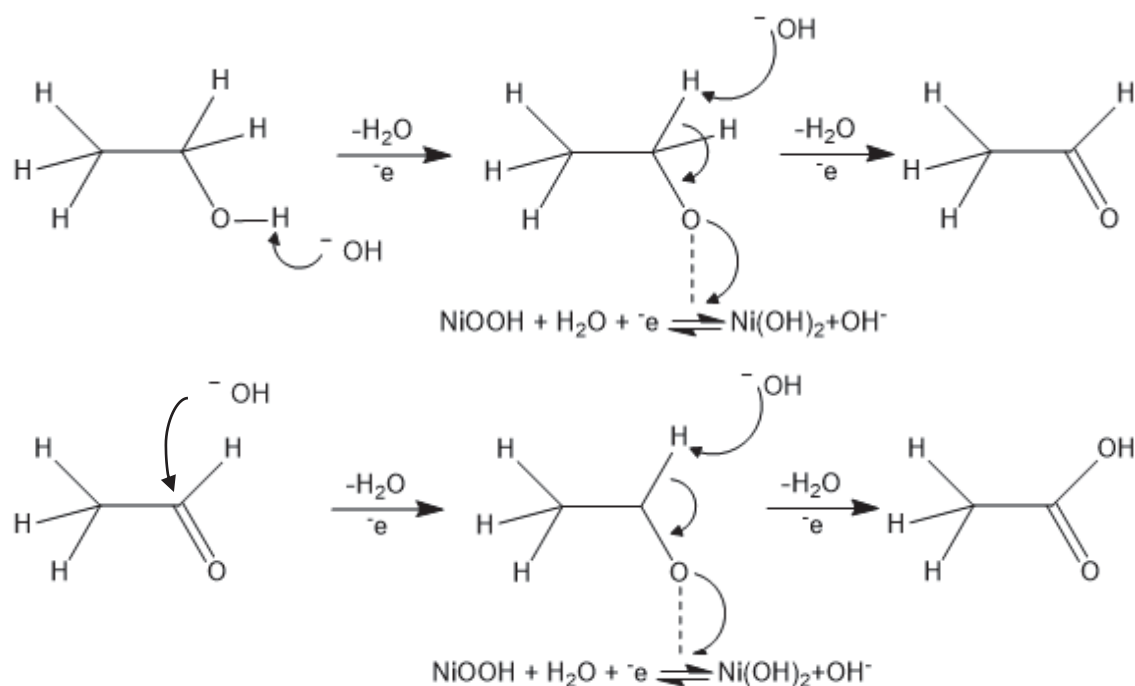
O preparo de sensores modificados com hidróxido de níquel pode ocorrer de várias maneiras. As mais comuns são baseadas na eletrodeposição de níquel (II) em solução de seu respectivo sulfato/nitrato/acetato e aplicando-se uma corrente elétrica (regime galvanostático) [44] e pela mistura de partículas de níquel junto a um compósito seguido da varredura de potencial utilizando voltametria cíclica [56,57].

O mecanismo de eletrocatalise de sensores modificados com Ni(OH)₂ atuam maneira semelhante para diversas substâncias. Durante o processo de

oxidação do Ni(OH)_2 , em meio básico, ocorre a formação contínua de NiOOH , que por sua vez, oxida o analito retornando a sua forma inicial de Ni(II) , que pode ser reoxidado gerando um aumento de corrente [58] que se pode utilizar para fins analíticos.

Barbosa et al. propôs um mecanismo de oxidação do etanol baseando-se na cinética das reações sob condições controladas. Após a formação eletroquímica do óxido hidróxido de níquel, a reação ocorreria em duas etapas, assim como ilustrado na FIGURA 5. Inicialmente ocorre a oxidação do etanol a etanal, essa etapa é mais lenta que a eletrooxidação do hidróxido de níquel. O etanal, por sua vez, também pode ser oxidado pelo níquel (III) [59].

FIGURA 5. MECANISMO DA REAÇÃO DE ELETROOXIDAÇÃO CATALISADA PELO NiOOH EM MEIO BÁSICO.



FONTE: Adaptado de Barbosa, A. F. B. et al. [59]

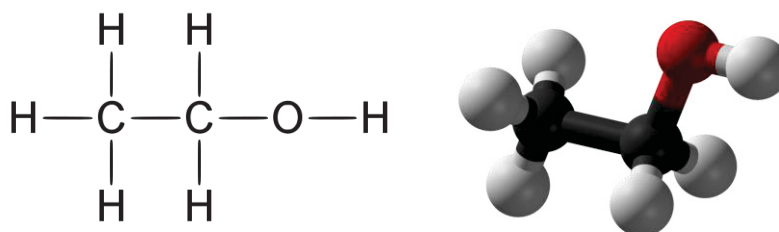
Considerando as propriedades eletrocatalíticas do NiOOH e as propriedades físico-químicas do grafite, além da possibilidade de formação de grupos oxigenados na superfície do grafite, pode-se explorar essa combinação para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos a partir de um compósito de pasta de carbono, construídos empregando grafite tratado quimicamente e

íons níquel visando aplicá-lo para determinação de etanol em amostras de bebidas alcoólicas.

1.6. ETANOL

O etanol, conhecido também por álcool etílico, é uma molécula orgânica de fórmula molecular C_2H_6O (FIGURA 6). É uma substância incolor, inflamável e de odor característico. Sua produção pode ocorrer de duas formas distintas, sendo uma delas a síntese utilizando hidrocarbonetos insaturados ou através da fermentação alcoólica de carboidratos [60].

FIGURA 6. ESTRUTURA MOLECULAR DO ETANOL

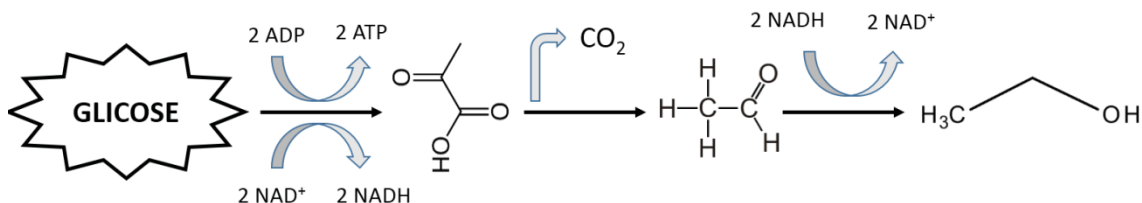


A via fermentativa é a principal forma de produção de etanol, principalmente no Brasil, onde a fabricação ocorre a partir da fermentação do caldo da cana-de-açúcar. Sua relevância econômica se dá devido a utilização do álcool etílico como uma matriz energética, sendo consumidos cerca de 32,3 bilhões de litros no ano de 2018/19. Entretanto, o mercado do etanol não se limita apenas a produção de combustível. Existe também uma ampla variedade de bebidas alcoólicas produzidas a partir de processos fermentativos da glicose presente em diversas matérias primas, tais como a própria cana-de-açúcar, cevada, frutas, entre outras [61].

A fermentação alcoólica é um processo bioquímico que ocorre na presença de algumas leveduras, como por exemplo a *Saccharomyces cerevisiae*. Em condições anaeróbicas, a levedura utiliza a glicose presente no meio para produzir energia, enquanto o etanol consiste em apenas um subproduto do metabolismo dessa glicose. Todo processo ocorre no citoplasma das células na presença de diversas enzimas ao longo de duas etapas que

ocorrem sequencialmente [62]. O processo está simplificado na FIGURA 7, ao final das reações, uma molécula de glicose forma duas de etanol e CO_2 .

FIGURA 7. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO METABOLISMO DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.



FONTE: Adaptado de Nelson e Cox [62]

Inicialmente ocorre a quebra da molécula de glicose formando duas moléculas de ácido pirúvico. Logo em seguida, o piruvato é descarboxilado pela piruvato-descarboxilase, liberando acetaldeído, que posteriormente é reduzido a etanol pela enzima álcool-desidrogenase [62].

As bebidas alcoólicas utilizam o processo de fermentação na produção desde a antiguidade, por volta de 8000 a. C., com a produção de cerveja. Porém, atualmente, as bebidas alcoólicas existem em diversas formas e podem ser classificadas de várias maneiras, de acordo com as matérias primas empregadas e a forma de produção, podendo ser fermentadas, compostas ou destiladas [63].

No que diz respeito as bebidas destiladas, assim como o próprio nome sugere, há uma etapa de destilação durante a sua produção. Um grande exemplo desse tipo de bebida é a cachaça, que apresenta grande valor histórico no Brasil desde o século XVIII. A sua produção passa pela fermentação do caldo de cana-de-açúcar, depois o fermentado é destilado em um alambique [64].

No Brasil, as bebidas alcoólicas são classificadas de acordo com o Decreto nº 6871, de 4 de junho de 2009. Nela estão contidos os regulamentos referentes a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas. Sendo que das bebidas destiladas [65], define-se como:

Uísque – bebida de teor alcoólico de 38 a 54% (v/v), obtida do destilado alcoólico simples de cereais envelhecido, podendo ser adicionado de

álcool etílico potável de origem agrícola, ou de destilado alcoólico simples de cereais, bem como de água para redução da graduação alcoólica e caramelo para correção da cor.

Vodca – é a bebida com graduação alcoólica de 36 a 54% (v/v), a vinte graus Celsius, obtida de álcool etílico potável de origem agrícola ou de destilado alcoólico simples de origem agrícola retificado, seguidos ou não de filtração por meio de carvão ativo, como forma de atenuar os caracteres organolépticos da matéria-prima original.

Cachaça – é a nome da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 40% (v/v), a vinte graus Celsius, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar.

Conhaque – consiste nos destilados alcoólico simples de vinho, bagaço de uva, de borras, o pisco e o álcool vínico. Podendo ser classificados de acordo com o seu tempo de envelhecimento.

Pisco é a bebida com graduação alcoólica de 38° a 54° G.L., obtida da destilação do mosto fermentado de uvas viníferas aromáticas.

Assim, tendo em vista que a etapa de destilação concentra o etanol na bebida e purifica, separando o destilado de várias substâncias menos voláteis que o etanol, as bebidas destiladas se tornam potenciais analitos para avaliar um sensor modificado com hidróxido de níquel para quantificação de etanol.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Preparar, caracterizar e avaliar o comportamento de eletrodos de pasta de carbono preparados empregando grafite quimicamente tratado e íons níquel II visando o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de etanol em amostras de bebidas destiladas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Realizar tratamento químico oxidativo de grafite empregando soluções adequadas (exemplo: método de Hummers, ácido nítrico e/ou peróxido de hidrogênio);
- (ii) Caracterizar o material através de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão; espectrometria na reação do infravermelho, espectroscopia Raman, difração de raio-X, termogravimetria, titulação de Boehm e voltametria cíclica;
- (iii) Preparar e caracterizar os Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC);
- (iv) Avaliar o potencial do grafite para o ancoramento de níquel;
- (v) Investigar o desempenho dos eletrodos na oxidação de etanol;
- (vi) Desenvolver um procedimento para determinação de etanol em amostras de bebidas destiladas.
- (vii) Comparar o procedimento com a técnica de referência.

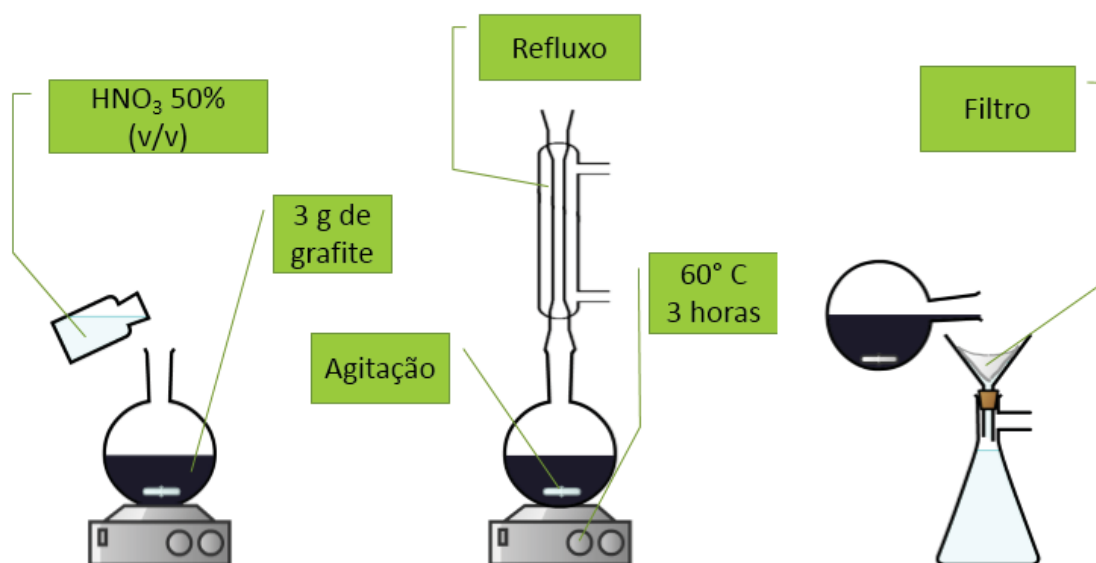
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. TRATAMENTO QUIMICO DO GRAFITE

A oxidação do grafite foi realizada em três condições distintas, uma com ácido nítrico, com solução piranha (ácido sulfúrico 98% com peróxido de hidrogênio 30% na proporção de 70:30) e pelo método de Hummers [66].

O tratamento com ácido nítrico foi realizado com 3 g de grafite em pó Fisher G67-500 disperso em 75 mL de uma solução de HNO_3 1:1 (v/v) onde permaneceu em refluxo e agitação a uma temperatura de 60°C durante um período de 3 horas. Em seguida o grafite foi filtrado em filtro de celulose, lavado até pH próximo a 7 e seco em estufa a 110°C , assim como ilustrado na FIGURA 8

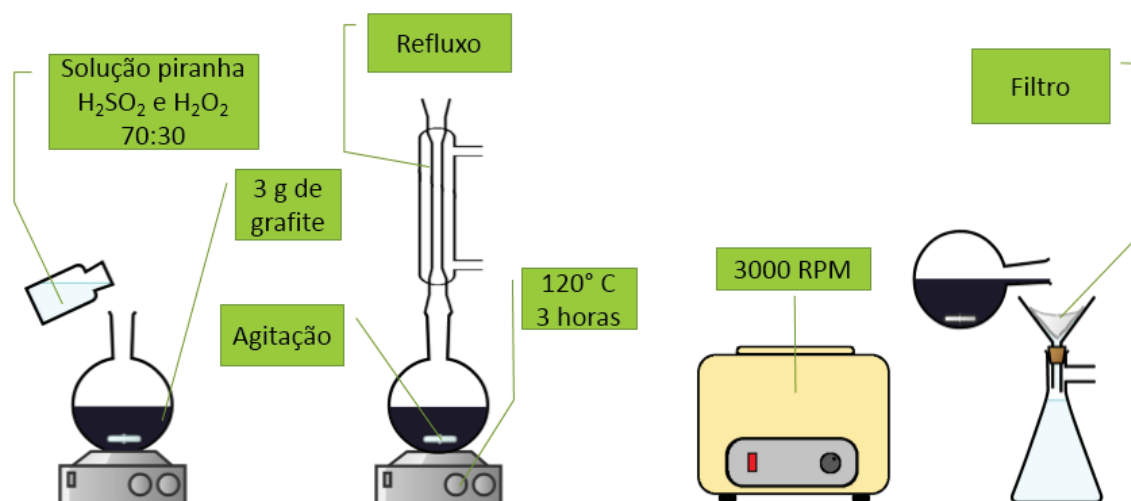
FIGURA 8. RESUMO DAS ETAPAS DO TRATAMENTO DO GRAFITE UTILIZANDO ÁCIDO NÍTRICO



Já o tratamento com solução piranha ocorreu pesando-se alíquotas de 3 g de grafite em pó, dispersando-o em 75 mL de solução piranha e mantendo o sistema aquecido a 120°C , sob agitação e refluxo pelo período de 3 horas. Após o tratamento, a solução foi parcialmente neutralizada com NaHCO_3 e depois foi centrifugada por 15 min, a fração sólida foi separada e filtrada em filtro de celulose, lavada até pH 7 e seco em estufa a 110°C , assim como

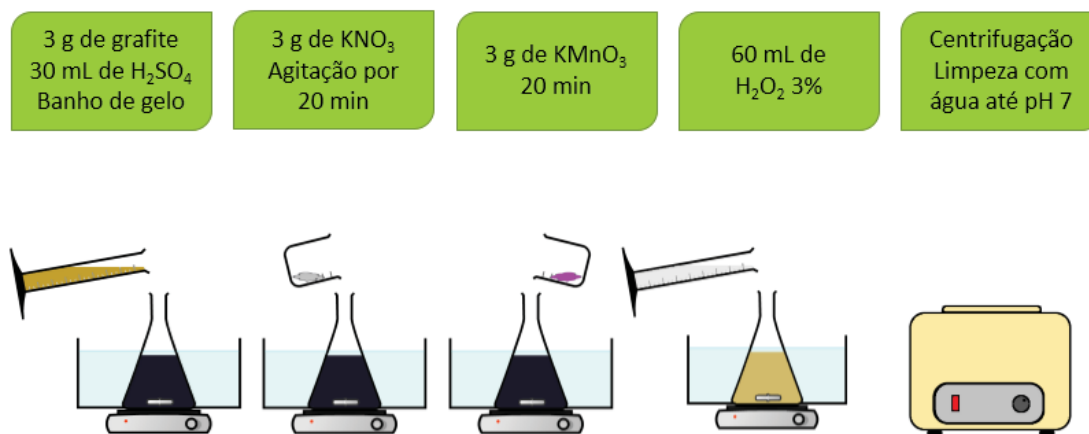
ilustrado na FIGURA 9. Uma vez que o tratamento foi finalizado, o grafite foi armazenado em potes de plástico devidamente identificados.

FIGURA 9. RESUMO DAS ETAPAS DO TRATAMENTO DO GRAFITE UTILIZANDO SOLUÇÃO PIRANHA



O terceiro tratamento estudado foi baseado no método de Hummers [67], que ocorreu misturando-se 3 g de grafite com 30 mL de H_2SO_4 98% e 3 g de KNO_3 por 20 min em banho de gelo e agitação constante, depois foram adicionados lentamente 3 g de KMnO_4 e mantido por mais 20 min. Em seguida foi feita a adição de 60 mL de H_2O_2 3%. A solução foi, então, centrifugada e lavada com água até um pH próximo de 7. Após essas etapas, o sólido foi seco a 80° C e armazenado em pote de plástico devidamente identificado.

FIGURA 10 RESUMO DAS ETAPAS DO TRATAMENTO DO GRAFITE PELO MÉTODO DE HUMMERS

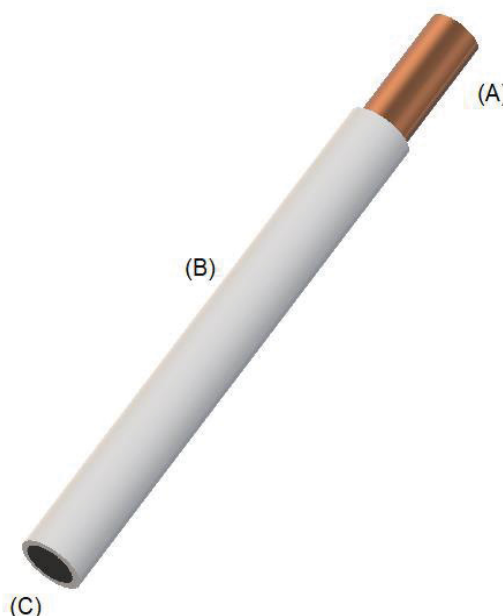


3.2. CONSTRUÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO

Os eletrodos de pasta de carbono foram construídos utilizando-se grafite e óleo mineral (Nujol®, Sigma Aldrich) em proporções de 75:25 (m/m), respectivamente. Inicialmente, uma alíquota de 10 μL de óleo mineral foi pesada em um vidro de relógio e, em seguida, o grafite foi adicionado aos poucos até que sua massa fosse o suficiente para manter a composição sugerida e então, com o auxílio de uma espátula, o composto foi homogeneizado.

Posteriormente, uma haste de cobre de diâmetro igual a 2,68 mm foi inserida dentro de um tubo de PVC de forma que fosse deixada uma fenda de aproximadamente 3 mm em uma das extremidades do tubo para que o grafite fosse introduzido, assim como ilustrado na FIGURA 11. A pasta de carbono foi, então, compactada pressionando-se a haste de cobre contra uma folha de papel sulfite e a superfície do eletrodo foi polida utilizando-se a mesma folha de papel.

FIGURA 11. ESQUEMA DE UM EPC, ONDE (A) CORRESPONDE A UMA HASTE DE COBRE, (B) É UM TUBO DE PVC E (C) A PASTA DE CARBONO.



Fonte: o autor

Os eletrodos modificados foram preparados mergulhando-se a superfície do eletrodo em uma solução de acetato de níquel $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ por aproximadamente 60 s. Depois o eletrodo foi cuidadosamente lavado com água destilada e, então, submetido a uma etapa de formação de NiOOH empregando voltametria cíclica em solução de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial variando de 0,00 a 0,60 V, a uma velocidade de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ por um número de ciclos que foi otimizado entre 1 e 50.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE TRATADO/NÃO TRATADO

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de raio x por Energia Dispersiva

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, os espectros e o mapeamento de energia dispersiva foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU disponibilizado pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras de grafite em pó foram aderidas no porta amostras do microscópio utilizando uma fita de cobre; enquanto o eletrodo de pasta de carbono foi colado ao porta amostras utilizando uma cola condutora.

Para amostras de grafite em pó, uma fita de carbono dupla-face foi colada a um suporte porta amostras e então este foi pressionado contra uma amostra de grafite. Já para os eletrodos modificados, o porta-amostras foi impregnado com um esmalte condutor, em seguida o compósito foi removido do suporte de PVC pressionando-se a haste de cobre e, com o auxílio de uma espátula e posicionado na superfície do porta-amostras na região recoberta pelo esmalte. Depois, os porta-amostras foram inseridos no microscópio eletrônico e as imagens representativas foram obtidas com os elétrons acelerados a uma tensão de 15 kV.

3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM 1200EX-II disponibilizado pelo Centro

de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Para obtenção das imagens, uma amostra de grafite em pó foi suspensa em água com o auxílio de ultrassom, então uma alíquota de 2 μL da suspensão foi colocada em uma grade fina de cobre. Posteriormente, a grade foi seca a 80° C em estufa e então levadas ao microscópio eletrônico.

3.3.3. Espectrometria Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R disponibilizado pelo Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, utilizando um laser de 532 nm. Para obtenção dos espectros, uma amostra do grafite em pó foi colocada em cima de uma lâmina de vidro e então este foi posicionado no microscópio. Os espectros foram obtidos em duplicata e as intensidades foram normalizadas em função da intensidade máxima obtida na banda G em 1582 cm^{-1} .

3.3.4. Difração de raio x

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios x Shimadzu XRD-6000 disponibilizado pelo Departamento de Química da UFPR, com fonte de emissão de cobre. As amostras em pó foram inseridas em um porta-amostras de vidro e os difratogramas foram obtidos fazendo-se uma varredura a numa velocidade de 0,02° s^{-1} no intervalo 2 θ entre 5° e 65°.

3.3.5. Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier

Para verificação dos grupos funcionais presentes no grafite, foram obtidos espectros de infravermelho em um espectrofotômetro BOMEN (MB100) disponibilizado pelo Departamento de Química da UFPR. Para isso o grafite em pó e o KBr foram previamente secos, e então uma alíquota do grafite foi adicionada ao KBr, homogeneizada e prensada para formar uma pastilha. Em seguida foram feitas as medidas em 64 varreduras entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.3.6. Análise termogravimétrica

Com o objetivo de investigar a estabilidade térmica do grafite, foram obtidos termogramas utilizando um termoanalisador Netzsch STA 449F3 disponibilizado pelo Departamento de Química da UFPR. Para isto, uma alíquota de 50 mg foi inserida no porta amostras e o termoanalisador foi configurado com uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar até a temperatura final de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.7. Titulação de Boehm

Para estimar a quantidade de grupos funcionais ácidos presentes no grafite foi empregado o método proposto por Boehm [68]. Inicialmente uma massa de 50 mg de grafite foi transferida a um béquer ao qual foi adicionado posteriormente 5,00 mL de NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ padronizado. A mistura permaneceu sob agitação por 24h e depois a amostra foi filtrada em filtro de celulose. Em seguida, foi adicionado um volume de 10,0 mL de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ padronizado. Depois, a solução resultante foi titulada potenciométricamente com o NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Utilizando os devidos cálculos da retrotitulação, o volume do ponto de equivalência da titulação foi relacionado com a massa de amostra para determinar a quantidade de grupos funcionais ácidos presentes no grafite.

3.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GRAFITE

As caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram realizadas em um potenciostato-galvanostato (μ Autolab Tipo III), utilizando o software NOVA 2.1.3. Experimentos foram realizados em uma cela convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl $3,0\text{ mol L}^{-1}$ como referência, um eletrodo auxiliar de platina e o EPC como eletrodo de trabalho.

Os perfis voltamétricos do par redox ferri/ferrocianeto dos eletrodos foram obtidos através de voltametria cíclica em uma solução contendo ferricianeto de potássio $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ utilizando KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito

suporte, em pH 7,0. As varreduras foram feitas variando-se o potencial entre -0,30 e 0,77 V em velocidades de 50 mV s⁻¹.

3.4.1. Área eletroativa

Um estudo foi realizado para avaliar os efeitos do tratamento sobre a área eletroativa dos compósitos. Para isto foram feitos voltamogramas cíclicos diretamente em solução contendo ferricianeto de potássio 1,0 mmol L⁻¹ utilizando KCl 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. As varreduras foram feitas variando-se o potencial entre -0,30 e 0,77 V em velocidades de 20, 40, 60, 80, 90 e 100 mV s⁻¹. As áreas eletroativas foram calculadas utilizando a equação de Randles-Ševčík com base nas correntes de pico anódica e catódica do par redox ferri/ferrocianeto.

3.4.2. Capacitância dos eletrodos

Para medir a capacitância dos eletrodos foi realizado um experimento no qual o eletrodo foi submetido a varreduras de potencial utilizando voltametria cíclica em meio contendo apenas eletrólito suporte (KCl 0,10 mol L⁻¹) de -0,3 a 0,7 V, variando-se a velocidade de varredura entre 20 a 100 mV s⁻¹. Depois a corrente registrada a um dado potencial foi plotada em função da velocidade de varredura e, a partir da curva obtida, foi estimada a capacitância dos eletrodos.

3.4.3. Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com níquel

Para verificar se o grafite tratado possibilita a adsorção de íons níquel, foi feito um estudo no qual o eletrodo de pasta de carbono foi mergulhado em uma solução de acetato de níquel 0,50 mol L⁻¹, sob agitação por 60 s. Depois a superfície foi cuidadosamente lavada com água destilada e, então, foram feitas 50 varreduras de potencial consecutivas, utilizando voltametria cíclica em meio de KOH 0,1 mol L⁻¹. Cada ciclo ocorreu entre 0,0 a 0,6 V e a uma velocidade de 0,05 V s⁻¹, sendo avaliado o pico de corrente anódica do par redox Ni(OH)₂/NiOOH no último ciclo. Esse experimento também foi utilizado para

avaliar o número de ciclos necessários para estabilizar o processo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, registrando-se o pico de corrente anódica em função do número de ciclos.

3.4.4. Caracterização da superfície do eletrodo contendo íons níquel

A superfície dos eletrodos modificados com níquel foi mapeada utilizando espectrometria de raios x de energia dispersiva. Uma pequena área foi mapeada destacando-se as regiões que continham oxigênio e níquel.

3.5. DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS

3.5.1. Avaliação do potencial analítico do eletrodo de pasta de carbono contendo íons níquel para determinação de etanol

Para verificar se o eletrodo modificado com níquel seria capaz de promover a oxidação do etanol, foram registrados voltamogramas cíclicos da solução contendo o eletrólito suporte e etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e na ausência do etanol. Depois a sua oxidação foi investigada para concentrações variando entre $0,10$ a $11,3 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando amperometria para obtenção do sinal analítico, visando obter informações referentes a faixa de concentração em que a corrente responderia de forma linear em função a concentração do etanol.

3.5.2. Efeito da composição do eletrodo e do potencial de detecção no desempenho analítico

A composição do compósito foi estudada a fim de verificar o seu efeito na resposta do eletrodo. Para isso foram obtidas curvas analíticas em que a empregando eletrodos de diferentes composições de pasta de carbono.

Todos os eletrodos foram construídos mantendo-se a proporção de óleo mineral em 25% e variando-se a proporção de grafite tratado e não tratado. As pastas de carbono contendo grafite tratado com HNO_3 e com solução piranha foram testadas em teores de 15% e 75% de grafite tratado

enquanto o grafite tratado pelo método de Hummers foi avaliado a uma composição de 1, 5, 15, 25 e 35%.

3.5.3. Otimização do procedimento amperométrico

A técnica adotada para determinação de etanol foi a amperometria, sendo que foram otimizados alguns parâmetros relevantes, como o potencial aplicado durante as análises. Para isto foram feitas curvas analíticas (n=3) com concentrações de etanol variando entre 0,10 e 1,0 mmol L⁻¹, aplicando-se potenciais de 450, 500, 550, 600, 700 e 800 mV. Os resultados foram expressos em um gráfico de sensibilidade em função do potencial.

3.5.4. Figuras de mérito

Depois que os parâmetros experimentais foram investigados, foram avaliadas a faixa linear de trabalho, o limite de detecção e o limite de quantificação. O LOD e o LOQ foram determinados de acordo com as Equações 3 e 4 respectivamente [2].

$$LOD = \frac{3sb}{Sensibilidade} \quad (3)$$

$$LOQ = \frac{10sb}{Sensibilidade} \quad (4)$$

Onde Sb corresponde ao desvio padrão da linha base e a sensibilidade é o coeficiente angular da curva analítica.

Enquanto para avaliar a faixa linear de trabalho foram feitas curvas analíticas em que a concentração de etanol variou de 0,01 a 9,73 mmol L⁻¹, registrando-se a corrente observada a cada concentração em função da concentração e observando a concentração em que a curva perdia sua linearidade.

3.5.5. Interferentes

Neste experimento foi utilizado a amperometria para verificar se o sulfito e a glicose atuariam como interferentes. Para isso foram adicionadas alíquotas destas substâncias durante a obtenção do amperograma. O sulfito foi avaliado na concentração máxima permitida em bebidas alcoólicas de acordo com a ANVISA (20 mg L⁻¹). Já a glicose foi avaliada em concentrações próximas a do etanol, entretanto, não existe limite estipulado para a adição de glicose em bebidas alcoólicas.

3.5.6. Repetibilidade e reprodutibilidade

Para avaliar a reprodutibilidade foram realizadas seis curvas analíticas consecutivas renovando-se a superfície do eletrodo e efetuando-se a modificação novamente. As curvas foram obtidas amperometricamente variando-se a concentração entre 0,02 mmol a 1,0 mmol L⁻¹. Por sua vez, a repetibilidade do eletrodo foi avaliada fazendo-se 10 curvas analíticas consecutivas na mesma superfície do eletrodo, mantendo-se as condições experimentais.

3.5.7. Quantificação de etanol nas amostras

Foram escolhidas quatro amostras de bebidas alcoólicas para avaliar a aplicabilidade do eletrodo na determinação de etanol, sendo amostras de vodca, cachaça, pisco e uísque. A técnica utilizada foi a amperometria e as amostras foram quantificadas pelo método de adição de padrão. Para isso as amostras foram diluídas 70 vezes, então uma alíquota de 10 µL da amostra diluída foi adicionada a uma cela eletroquímica contendo 10 mL de KOH 0,10 mol L⁻¹. Na sequência foram feitas 5 adições de 10 µL de uma solução padrão de concentração 0,1 mol L⁻¹ de etanol. As correntes provenientes da oxidação do etanol foram registradas e uma curva analítica foi construída de adição de padrão.

Para fins comparativos, o método de quantificação de etanol também foi realizado utilizando um picnômetro. Para isto, o picnômetro foi calibrado

com água destilada. Em seguida, a amostra foi transferida para o interior do picnômetro, que foi, então, pesado em uma balança analítica. Utilizando o volume do picnômetro e a massa de amostra, foram calculadas as densidades das amostras. Os resultados obtidos em ambos os métodos foram comparados utilizando o teste t.

3.5.8. Estudo de precisão

A exatidão do procedimento foi avaliada fazendo um estudo de adição e recuperação. Para isso as concentrações das amostras de bebidas destiladas foram determinadas amperometricamente e, em seguida, as amostras foram enriquecidas com $6,94 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol para que, então, sua nova concentração fosse determinada.

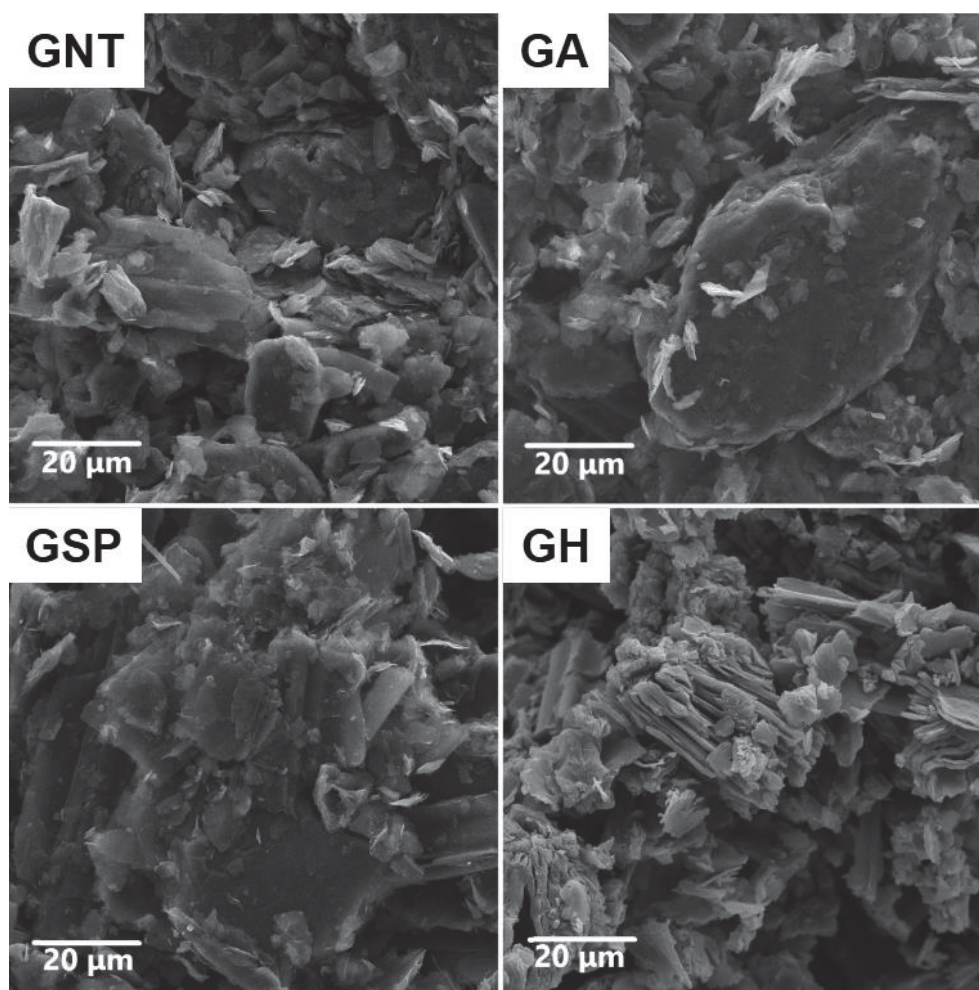
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE

4.1.1. Morfologia do grafite

A microscopia eletrônica é uma das ferramentas utilizadas para a caracterização do grafite, uma vez que possibilita a obtenção de imagens com ampliações mais elevadas, permitindo a visualização de características morfológicas tais como tamanho e formato do material. Desta forma, as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de grafite tratado e não tratado estão apresentadas pela FIGURA 12.

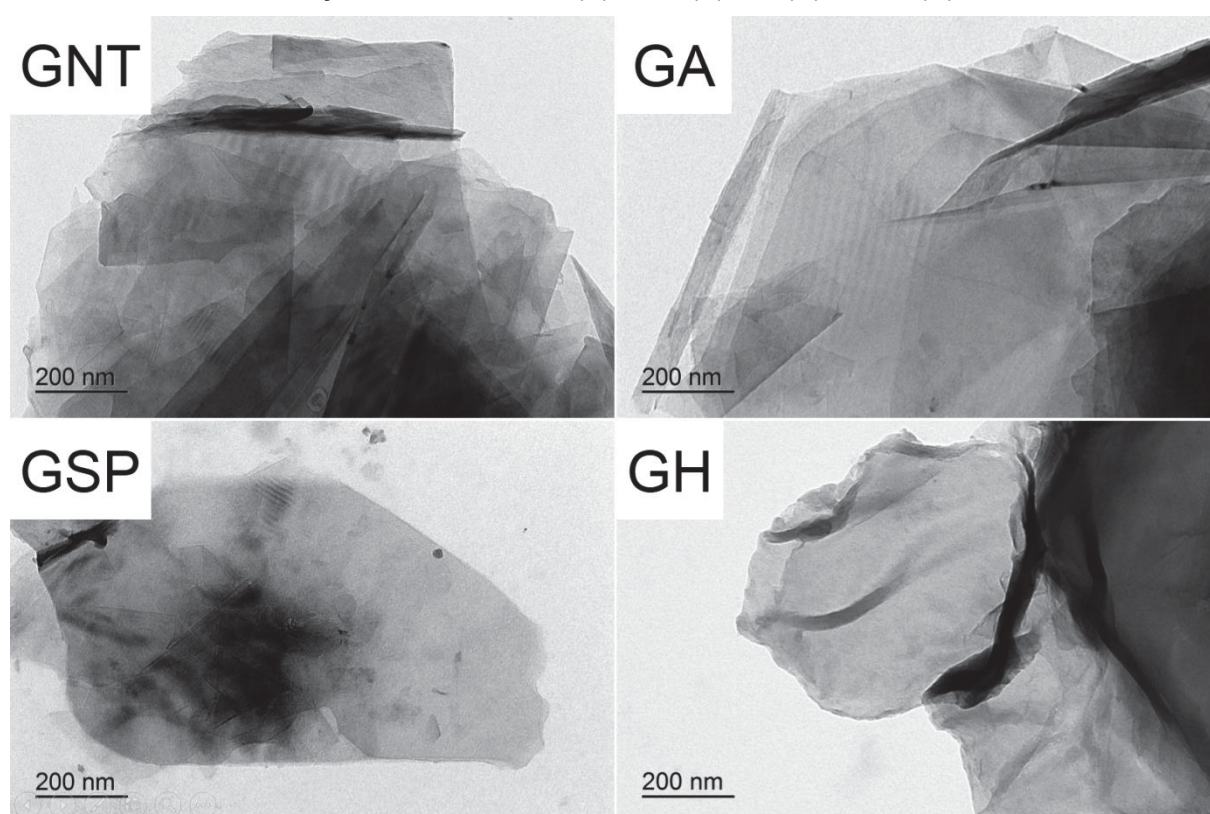
FIGURA 12. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM AMPLIAÇÃO DE 50000X DO GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.



Foi observado que em todos os materiais que o grafite apresentou morfologia com formato irregular e com partículas de tamanhos variados. Nas amostras de grafite tratadas com ácido nítrico e com solução piranha não apresentaram mudanças significativas. Diferentemente dos demais materiais, o grafite que foi ativado pelo método de Hummers, apresentou grãos com aparência mais esfoliada, com camadas mais separadas e com uma quantidade maior de partículas, evidenciando que o tratamento foi capaz de promover algum tipo de alteração no grafite. Muzyka et al. realizou um estudo semelhante, caracterizando o grafite tratado pelo método de Hummers modificado de diversas formas, e suas imagens de MEV apresentaram características semelhantes que foi atribuída a intercalação de grupos oxigenados entre as camadas do grafite, que por sua vez, aumenta a distância interlamelar [67].

Também foi empregada a microscopia eletrônica de transmissão para visualizar alguns possíveis detalhes mais nitidamente. As imagens estão representadas na FIGURA 13.

FIGURA 13. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO GRAFITE NÃO TRATADO EM AMPLIAÇÃO DE 20000X DO (A) GNT, (B) GA, (C) GSP E (D) GH.

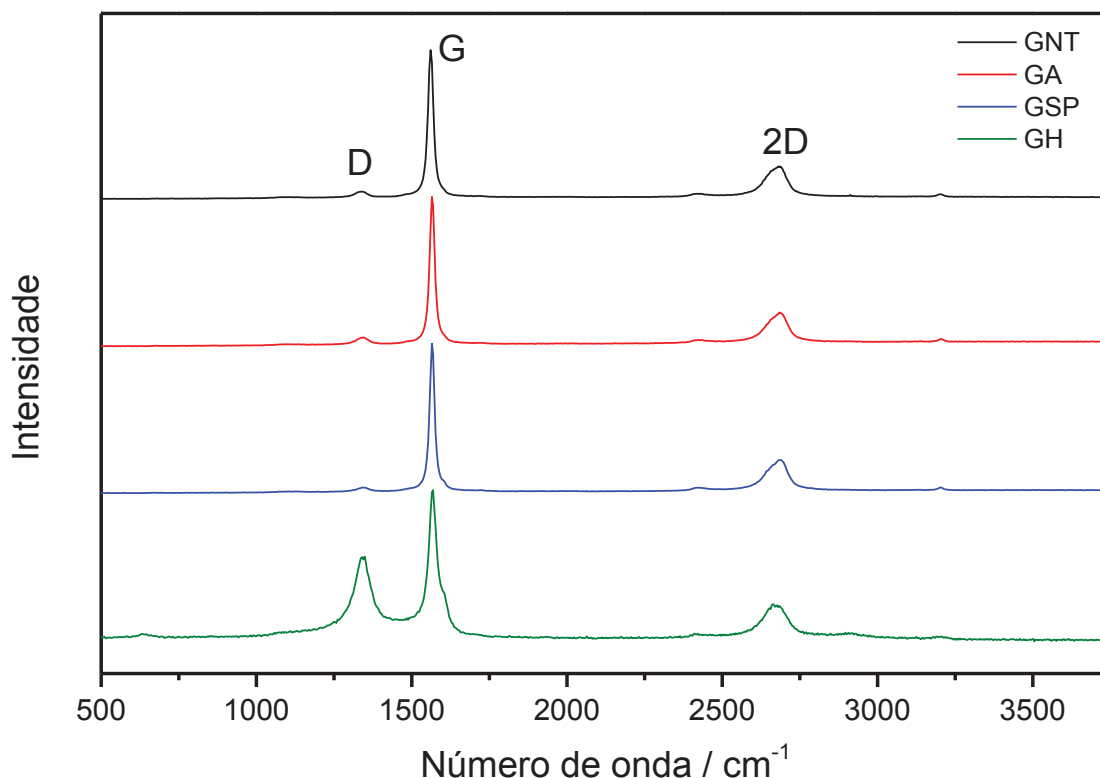


Apesar das imagens de MEV indicarem alterações morfológicas, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão são semelhantes e não indicam satisfatoriamente algum tipo de alteração morfológica. Contudo é possível observar que os grãos possuem algumas irregularidades, como por exemplo algumas rachaduras em alguns locais distintos. Yust et al. realizou um estudo avaliando o efeito das alterações na estrutura do grafite após o polimento mecânico e a sua oxidação pelo uso de chama, visando preparar as amostras para caracterização em MET. Seu estudo mostrou uma superfície com textura fibrosa no grafite polido mecanicamente e com lamelas se sobrepondo perpendicularmente em alguns locais, enquanto a amostra oxidada pela chama apresentou uma superfície mais ordenada. Em ambos os casos foram observadas rachaduras que podem, possivelmente, ter origem devido à má formação de sua estrutura cristalina, o que é comum em grafite natural [69].

4.1.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi a técnica utilizada para investigar a vibração molecular das amostras com o objetivo de estimar possíveis defeitos do material. Os espectros Raman do grafite estão apresentados na FIGURA 14.

FIGURA 14. ESPECTROS RAMAN DO GRAFITE TRATADOS E NÃO TRATADO, NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DA BANDA G.



Foram visualizadas quatro bandas características de materiais carbonáceos, sendo elas a banda de distorção (banda D) entre 1300 e 1450 cm^{-1} , que é originada de carbonos sp^3 e é fortemente influenciada pela quantidade de carbono presente nesta hibridização; a banda gráfica (banda G) entre 1500 e 1600 cm^{-1} , que é uma banda de primeira ordem associada a carbonos sp^2 ; a banda entre 2600 e 2800 cm^{-1} consiste na banda D', de segunda ordem [70–72]. Com exceção do grafite ativado pelo método de Hummers, é possível notar essa banda apresentou um perfil assimétrico, com um “ombro” do lado de menor frequência, indicando a presença da banda D'₁ e D'₂ que ocorre quando existem várias lamelas nos grãos do grafite; e a banda G' entre 3200 e 3250 cm^{-1} correspondente ao espectro de segunda ordem referente a banda gráfica [72,73]. Para se obter uma estimativa dos defeitos na estrutura do grafite, foram calculadas as razões entre as áreas da banda D e G. As intensidades foram normalizadas em função do pico observado na banda G e para calcular a razão, foram utilizadas as áreas das bandas. Na TABELA 1 estão expressos os resultados calculados para cada espectro.

TABELA 1. ÁREAS NORMALIZADAS E A RAZÃO ENTRE AS BANDAS D E G DAS AMOSTRAS DE GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.

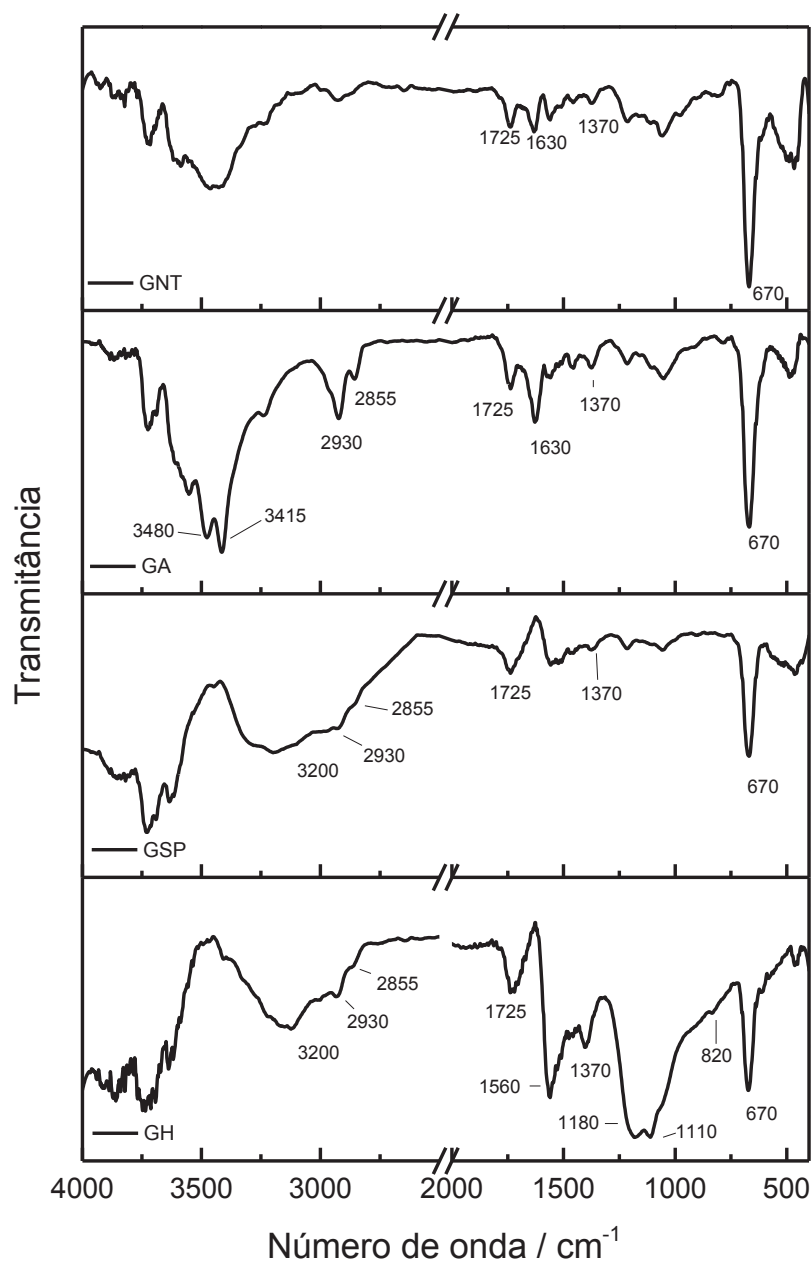
	GNT	GA	GSP	GH
I_D	1158,78	777,07	1085,11	12460,9
I_G	3874,48	3151,67	3290,55	8386,20
I_D / I_G	0,30	0,25	0,33	1,49

A partir dos resultados descritos na Tabela 1, é possível observar que não houve diferença significativa entre grafite tratado com ácido nítrico e com solução piranha em relação ao grafite não tratado. A razão I_D / I_G , em torno de 0,3, dessas amostras indicam que o grafite possui estrutura grafítica bem organizada e com uma quantidade pequena de carbonos sp^3 . Por outro lado, o grafite ativado pelo método de Hummers apresentou uma razão I_D/I_G muito maior, quando comparado às demais amostras de grafite, indicando que o tratamento promoveu alterações na quantidade de átomos de carbono sp^3 do grafite [70–72]. Dessa forma, para investigar as alterações químicas promovidas pelo tratamento, a caracterização do material seguiu com a espectroscopia de infravermelho.

4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para averiguar a presença de grupos funcionais no grafite tratado e não tratado e os resultados estão ilustrados na FIGURA 15.

FIGURA 15. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.



O grafite é um dos alótropos mais estáveis do carbono e não apresenta muitas bandas no infravermelho [74], no entanto existem algumas bandas características importantes que podem ser observadas na FIGURA 15, como por exemplo a banda em 670 cm^{-1} , que corresponde ao dobramento de ligações $\text{R}'\text{HC}=\text{CHR}''$ e as bandas em 2930 e 2855 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento das ligações CH sp^2 e sp^3 respectivamente [39,67,75,76].

A banda em 1725 cm^{-1} está presente em todos os espectros do grafite e corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de grupos carbonílicos, porém se essa banda

estiver acompanhando a banda do estiramento de grupos hidroxila, assim como observado nas amostras tratadas com solução piranha e pelo método de Hummers, pode indicar a presença de grupos carboxílicos, já a banda em 1400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligações C-OH [76]. A banda presente em 1630 cm^{-1} corresponde a vibração de átomos C=C da estrutura do grafite que não foi oxidado. Essa banda foi reduzida no grafite ativado com solução piranha e pelo método de Hummers, indicando que esses métodos foram mais efetivos para promover a oxidação do grafite [39,67,76].

Na amostra tratada com ácido nítrico as duas bandas em 3480 e 3415 cm^{-1} correspondem à banda de estiramento N-H de amidas, enquanto no grafite ativado pelo método de Hummers, as bandas em 1180 e 1110 cm^{-1} consistem na maior diferença entre as outras amostras e correspondem ao estiramento de ligações C-O, possivelmente de ésteres e de carboxilas [76].

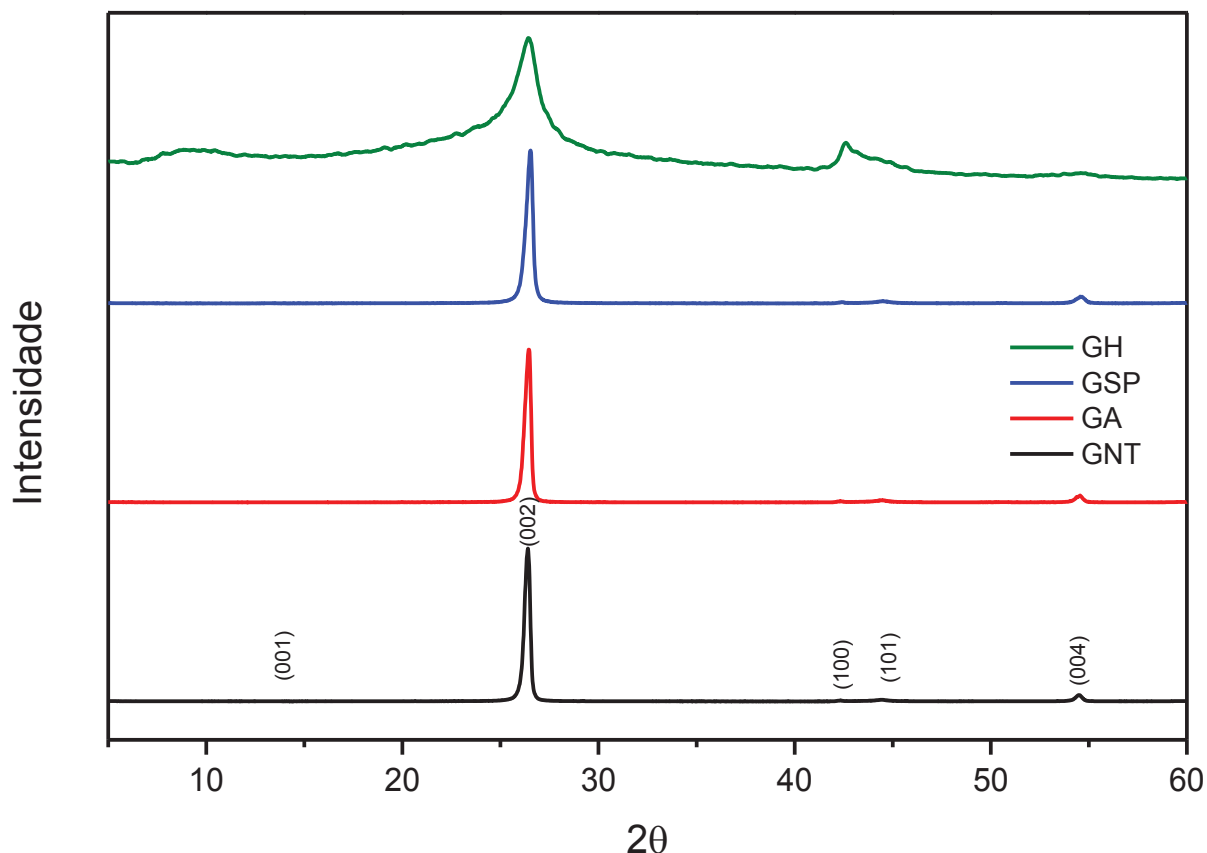
4.1.4. Difratometria de raios x

A partir da difratometria de raios x, FIGURA 16, foi possível investigar a estrutura cristalina do grafite. O feixe de elétrons emitido pela fonte de raios X colide sobre a amostra é difratada e refletida gerando padrões de difração que seguem a lei de Bragg, representada pela Equação 5. Esses padrões são característicos da estrutura cristalina do material e podem ser utilizados para obter-se informações que dizem respeito a morfologia do material.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

Onde n é um número inteiro, λ corresponde ao comprimento de onda do raio X, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência da radiação em radianos.

FIGURA 16. DIFRATOGRAMAS DE RAO X DAS AMOSTRAS DE GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.

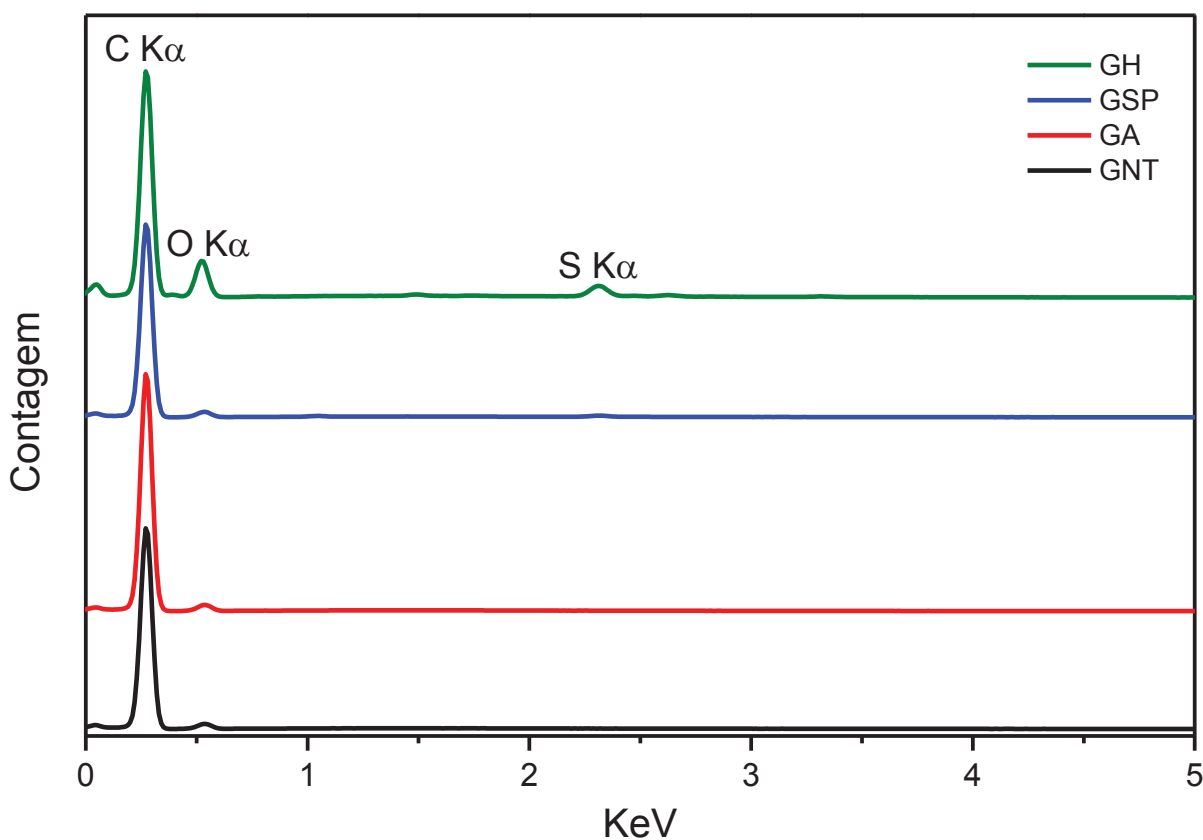


Ao analisar os difratogramas da FIGURA 16, é possível observar que em todas as amostras houve um sinal de 2θ igual a $26,4^\circ$ correspondente ao plano 002 do grafite. Utilizando a Equação 5, foi verificado uma distância interplanar, $d_{(002)}$, de 0,3372 nm. Um detalhe interessante deste pico foi o seu alargamento na amostra tratada pelo método de Hummers, indicando que a sua estrutura é mais amorfa em relação às demais. No material tratado com ácido nítrico e com solução piranha não foi visualizada nenhuma diferença nos difratogramas, no entanto para o grafite tratado pelo método de Hummers houve o início da formação de um pico em 2θ igual a $9,2^\circ$, com distância interplanar $d_{(001)}$ de 0,9601 nm, correspondente ao óxido de grafite. Uma vez que o óxido de grafite possui uma quantidade significativa de grupos funcionais intercalados, a distância interplanar tende a ser maior, justificando a presença deste pico. [67,77].

4.1.5. Espectroscopia de raios x por energia dispersiva

Os espectros de energia dispersiva foram obtidos com o objetivo de verificar qualitativamente a composição elemental da superfície das amostras de grafite tratado e não tratado. Os espectros estão representados na FIGURA 17

FIGURA 17. ESPECTROS DE RAIOS X POR EDS DO GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.

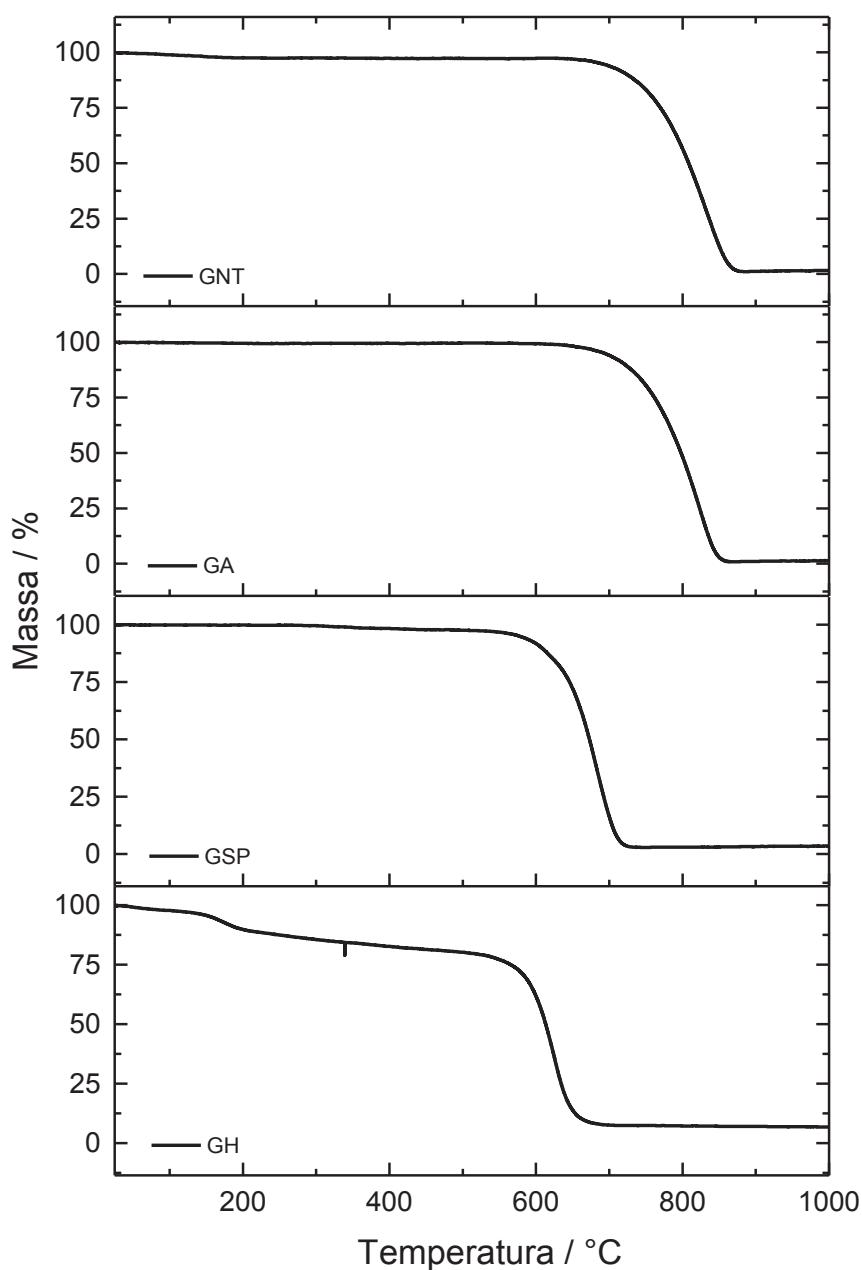


Assim como pode ser observado nos espectros da FIGURA 17, a superfície do grafite apresenta teor semelhante de carbono e oxigênio nas amostras. No entanto, a amostra tratada pelo método de Hummers apresentou um pico de maior intensidade, indicando um maior teor de átomos de oxigênio distribuídos sobre a superfície da amostra. O grafite tratado pelo método de Hummers também apresentou um pico referente a átomos de enxofre, indicando que pode haver sulfato remanescente ou intercalado no grafite [39].

4.1.6. Análise termogravimétrica

Uma análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de verificar o comportamento das amostras em relação a mudança de temperatura. O termograma representado na FIGURA 18 ilustra os resultados obtidos nesta análise, sendo possível observar informações referentes as faixas de temperatura que degradaram as amostras.

FIGURA 18. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO, ATMOSFERA DE AR COM TAXA DE AQUECIMENTO DE $5^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$.



A partir dos termogramas da FIGURA 18 é possível notar que houve um processo comum a todas as amostras de grafite, que se trata da degradação do grafite em atmosfera de ar e ocorreu no grafite não tratado, tratado com ácido nítrico, tratado com solução piranha e pelo método de Hummers em 829, 823, 681 e 624°C respectivamente. A diferença da temperatura indica que o nível de oxidação do grafite influencia na sua estabilidade térmica, mostrando que a eficiência da oxidação foi muito maior quando o grafite foi tratado pelo método de Hummers, enquanto o tratamento com ácido nítrico foi o mais ineficiente [78]. Diferentemente das demais amostras, o grafite tratado pelo método de Hummers apresentou um processo adicional em 174°C, que corresponde a perda de CO e CO₂ derivados de grupos funcionais presentes no óxido de grafite [79].

4.1.7. Titulação de Boehm

Para se obter a quantidade de grupos funcionais ácidos presentes na superfície do grafite foram feitas titulações baseadas no método proposto por Boehm. Os resultados são apresentados na TABELA 2. A titulação foi realizada utilizando apenas uma base forte, visando a obtenção de grupos ácidos totais.

TABELA 2. GRUPOS ÁCIDOS TOTAIS NAS AMOSTRAS DE GRAFITE OBTIDOS A PARTIR DA TITULAÇÃO DE BOEHM.

	GNT	GA	GSP	GH
mEq / g	0,02	0,51	0,83	1,02

Foi observado que os tratamentos promoveram a formação de grupos ácidos em todas as amostras, porém em quantidades diferentes. É evidente, também, que quantidade de grupos ácidos formados a partir do tratamento do grafite está relacionada com o tratamento empregado. Utilizando ácido nítrico 50 % (v/v) foi observada a menor alteração, pois esse é o mais brando e, assim, formou a menor quantidade de grupamentos ácidos quando comparado ao grafite tratado pelo método de Hummers uma vez que esse tratamento é mais agressivo e o que apresentou a maior quantidade de grupos ácidos.

Existem na literatura diversos materiais carbonáceos que já foram caracterizados dessa forma. Kalinke et al. [80] caracterizou biochar obtido a partir de

farelo de mamona sob diversas condições de temperatura. Foi percebido que com o material se torna mais grafitizado com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, com menos grupos funcionais. Nesse estudo foi observado uma variação de $1,18 \text{ mEq g}^{-1}$ a $5,03 \text{ mEq g}^{-1}$.

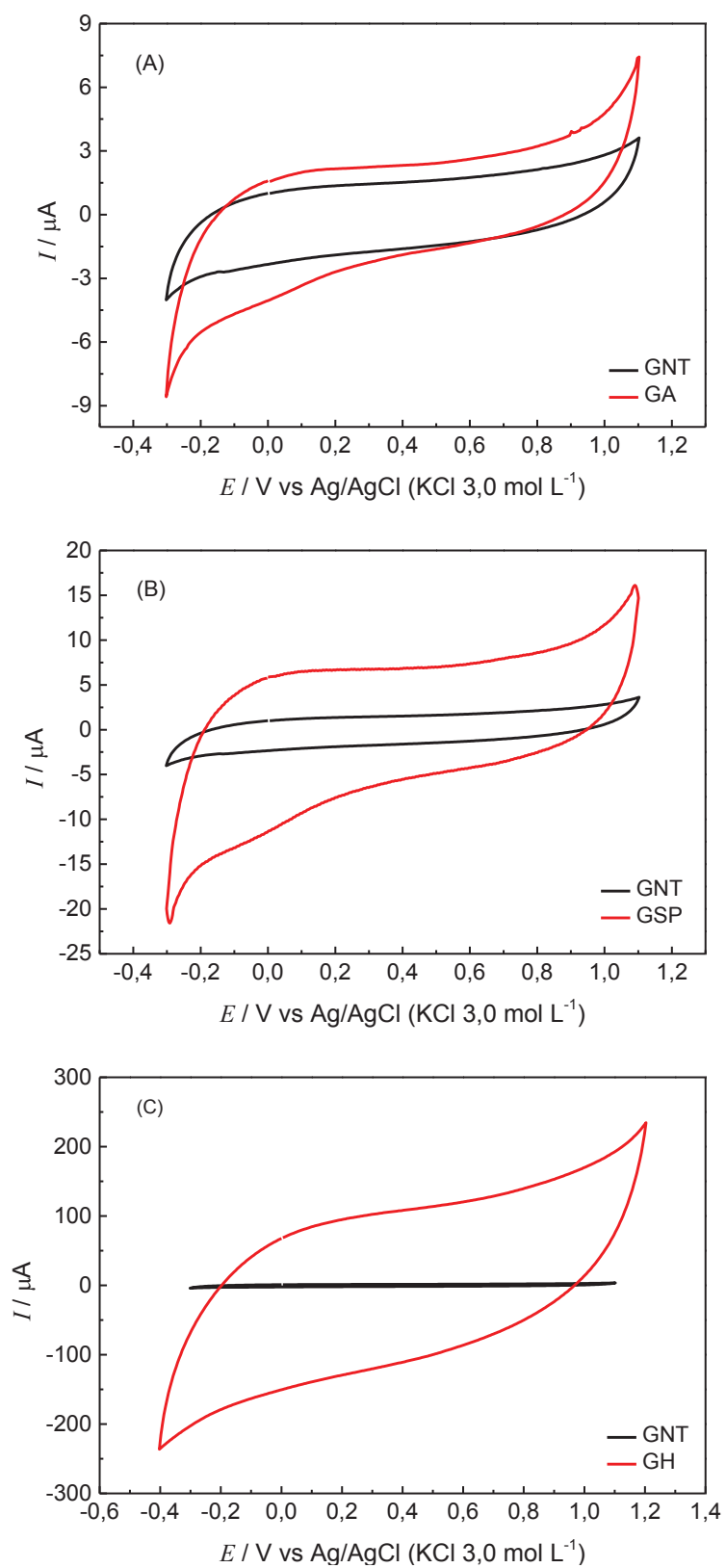
Enquanto isso, Plonska-Brzezinska et al. [81] sintetizaram e caracterizaram nanoesferas de carbono. Neste estudo, as nanoesferas apresentaram cerca de $1,80 \text{ mEq g}^{-1}$. Entretanto, após um tratamento oxidativo utilizando uma solução de ozonolise promoveu um aumento nesse número para $4,36 \text{ mEq g}^{-1}$.

Tendo em vista a elevada estabilidade do grafite e da dificuldade de promover a sua oxidação, os valores encontrados nesse experimento estão de acordo com o esperado e coerentes com o que foi observado no espectro de raios x por EDS, onde foi verificado que o tratamento mais oxidante aumentou o teor de oxigênio no material.

4.2. CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

Para caracterizar os eletrodos com grafite tratado, foi feita uma série de estudos para verificar seu comportamento eletroquímico, um deles foi uma varredura de potencial para verificar a faixa útil de trabalho a qual o eletrodo pode ser utilizado. Os voltamogramas representados pela FIGURA 19 mostram os efeitos do tratamento do grafite no intervalo útil, onde pode-se observar que o eletrodo de pasta de grafite apresenta um intervalo útil entre $-0,30 \text{ V}$ e $1,1 \text{ V}$ em uma solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

FIGURA 19. COMPARATIVO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REGISTRADOS EM SOLUÇÃO DE KCl 0,1 mol L⁻¹ DOS ELETRODOS PREPARADOS COM (A) GA, (B) GSP e (C) GH COMPARADOS COM GNT



Com base nos voltamogramas cíclicos obtidos para os grafites tratados, foi observado que a oxidação do grafite com solução piranha promoveu um aumento de cerca de 5 vezes na corrente capacitiva enquanto o grafite tratado pelo método de Hummers aumentou cerca de 70 vezes e pode ser atribuído a um aumento na hidrofiliabilidade de sua superfície. Contudo é possível calcular a capacitância desses eletrodos a uma dada velocidade de varredura utilizando as Equação (6)

$$\frac{\Delta J}{2} = C \cdot v \quad (6)$$

Onde:

ΔJ é a diferença entre as densidades de correntes anódica e catódica, em A;

C é a capacitância, em F cm⁻²;

v é a velocidade de varredura, em V s⁻¹.

A partir dos voltamogramas da FIGURA 20 foram calculadas as capacitâncias de cada eletrodo, sendo que os resultados obtidos estão representados na TABELA 3.

FIGURA 20. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS ELETRODOS (A) GNT, (B) GA, (C) GSP E (D) GH OBTIDOS EM MEIO DE KCl 0,1 mol L⁻¹ E SEUS RESPECTIVOS GRÁFICOS DE VARIAÇÃO DE CORRENTE CAPACITIVA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.

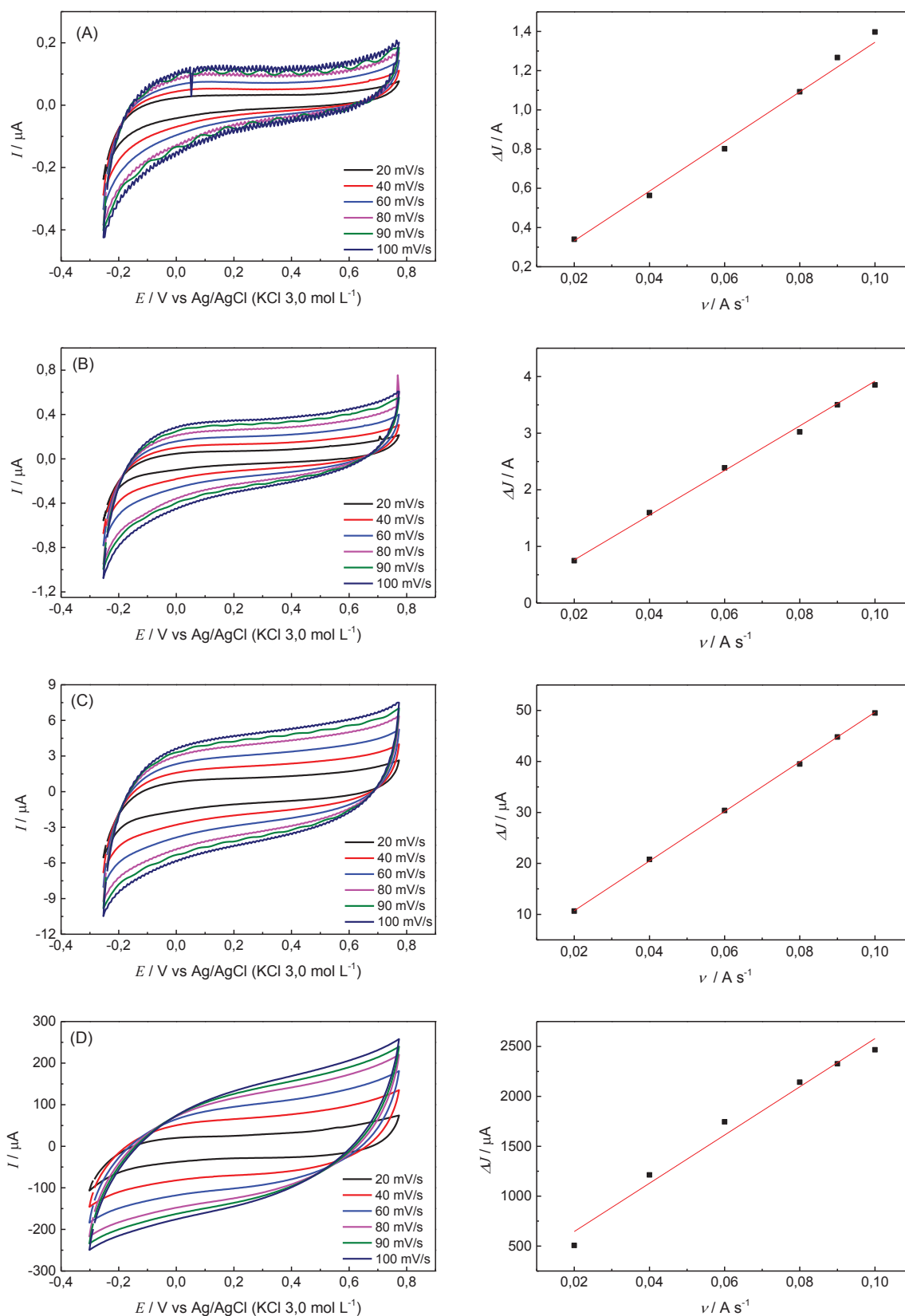


TABELA 3. CAPACITÂNCIA CALCULADA PARA OS EPCS COM GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.

Tratamento	Capacitância ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
GNT	12,7
GA	39,4
GSP	487
GH	1846,0

A corrente capacitiva está relacionada a capacidade do eletrodo em armazenar carga em sua superfície durante a formação da dupla camada elétrica e depende, principalmente, da composição da superfície do eletrodo. De modo geral, a capacitância de um eletrodo de carbono está relacionada com a hidrofiliabilidade da sua superfície, em outras palavras, ela aumenta com a presença de grupos funcionais polares presentes no eletrodo. [82,83]. Assim como foi visto nos voltamogramas da FIGURA 20, os valores calculados na TABELA 3 mostram que o tratamento promoveu um ganho de capacitância. Os valores estão dentro do esperado, tendo em vista que o aumento na quantidade de grupos funcionais aumentou com o tratamento oxidativo.

Os resultados obtidos neste experimento estão de acordo com o que foi observado por Randin e Yeager [84]. Os autores avaliaram a capacitância no plano basal do grafite pirolítico e do carbono vítreo. O grafite pirolítico apresentou uma capacitância de $3 \mu\text{F cm}^{-2}$ enquanto para o carbono vítreo foi de $13 \mu\text{F cm}^{-2}$, o estudo proposto pelos autores não contemplou o grafite funcionalizado, no entanto Kim et al. [83] observaram que, assim como no grafite tratado neste trabalho, a funcionalização de eletrodos de nanotubos de carbono com grupos ácidos aumentou a capacitância em relação ao nanotubos não tratados, mudando de 16,1 para $51,3 \text{ F g}^{-1}$. Neste artigo, os autores atribuíram o aumento da capacitância ao aumento da hidrofiliabilidade devido à presença de grupos funcionais na superfície do eletrodo.

Seguindo com a caracterização voltamétrica dos sensores, outra forma de avaliar o desempenho do eletrodo é pelo uso de espécies que possuem um comportamento voltamétrico bem descrito na literatura e podem, assim, ser empregadas como sondas eletroquímicas, como por exemplo o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A sonda Ferri/Ferrocianeto pode ser utilizada para estimar a área eletroativa do eletrodo. Para isso, pode-se utilizar a equação de Randles-Ševčík,

considerando que o processo tenha um comportamento reversível, que relaciona a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de acordo com a Equação 7. Este experimento foi realizado utilizando as amostras de grafite e os resultados estão expressos na FIGURA 21.

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (7)$$

Onde:

I_p é a corrente de pico;

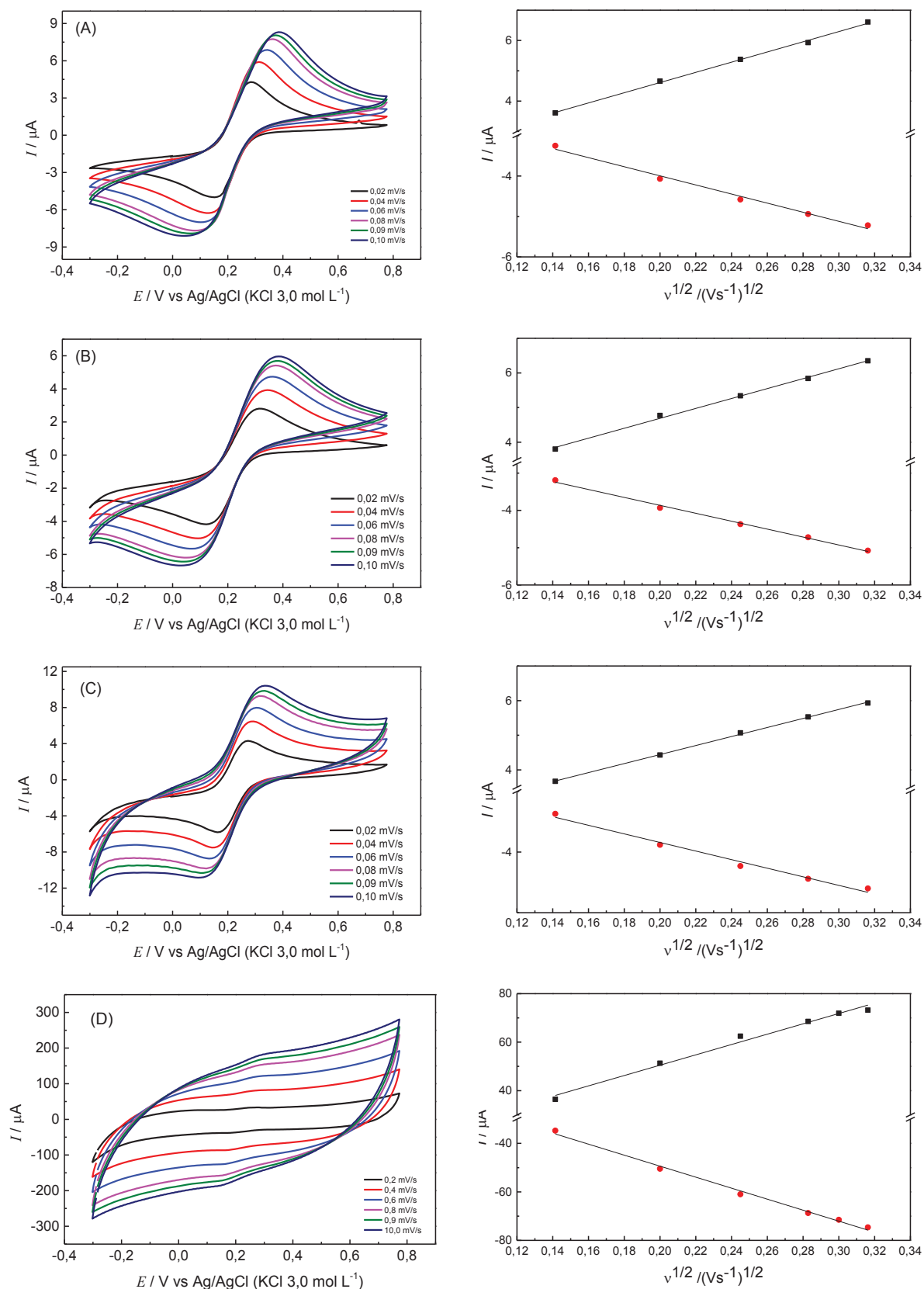
n é o número de elétrons;

A é a área do eletrodo em cm^2 ;

C é a concentração em mol cm^{-3} ;

D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

FIGURA 21. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM SOLUÇÃO DE $K_3[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L⁻¹, UTILIZANDO KCl 0,10 mol L⁻¹ COMO ELETRÓLITO SUPORE E O EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA NAS CORRENTES DE PICO ANÓDICA E CATÓDICA NOS ELETRODO COMPÓSITO UTILIZANDO (A) GNT, (B) GA, (C) GSP E (D) GH



A partir da FIGURA 21 é possível notar que em todas as amostras de grafite que, em pH 7,0, as correntes de pico anódico e catódico do par redox. Ferri/Ferrocianeto seguiu uma tendência linear em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Indicando que a difusão é o regime de transporte de massa que melhor descreve o processo eletroquímico que pode ser observado. Neste pH, os grupos funcionais presentes na superfície do grafite estão protonados e a densidade de carga na superfície tende a ser baixa, minimizando o efeito da adsorção, o que permitiu uma linearidade boa o suficiente para que a área eletroativa pudesse ser calculada [85].

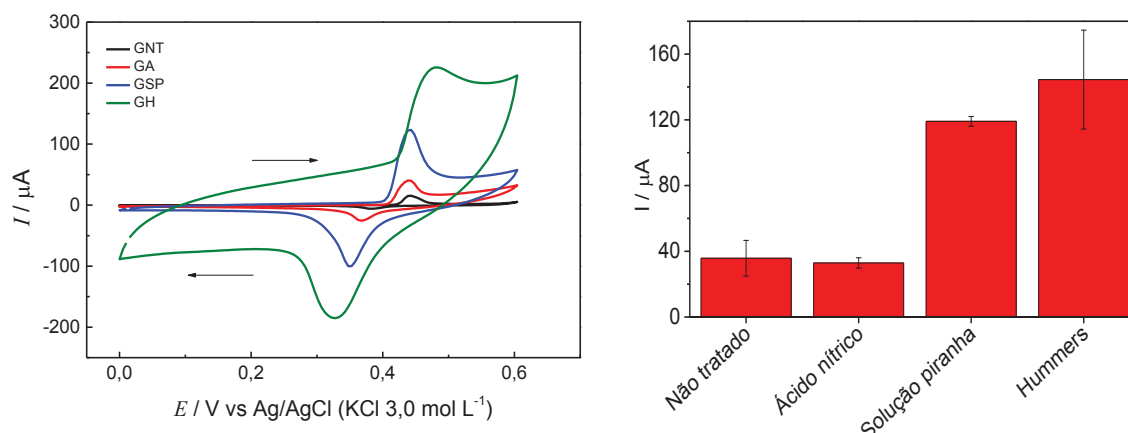
Utilizando a razão entre as inclinações das curvas obtidas é possível ter uma estimativa da variação na área eletroativa promovida em função do tratamento aplicado nas amostras de grafite. Em relação a GNT, foi observado uma razão de 90% para GA e GSP enquanto o grafite tratado pelo método de Hummers foi 134%. Esse aumento pode ser justificado devido a dois fatores, sendo um deles o aumento da área superficial do grafite devido a fragmentação dos grãos que foi observada nas imagens de MEV e devido a melhoria na eficiência de transferência de elétrons que foi promovida pela funcionalização da superfície do eletrodo [86].

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO NA ADSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL

4.3.1. Perfil voltamétrico do níquel no eletrodo de pasta de grafite

O eletrodo preparado com grafite tratado e não tratado foi avaliado para pré-concentração de íons Ni^{2+} . A presença dessa espécie, permite o desenvolvimento de sensores modificados, explorando-se a habilidade catalítica das espécies de níquel com estado de oxidação mais elevados. Assim, foi realizado um estudo para verificar a presença dos íons níquel na superfície do eletrodo. O voltamograma apresentado na FIGURA 22 ilustra o perfil voltamétrico do par redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ na superfície dos eletrodos de pasta de grafite.

FIGURA 22. PERFIL VOLTAMÉTRICO DO PAR REDOX $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ EM SOLUÇÃO DE KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$), APÓS A ADSORÇÃO DE Ni^{2+} POR 60 s EM SOLUÇÃO DE ACETATO DE NÍQUEL $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. UTILIZANDO UM EPC CONSTRUÍDO COM GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO

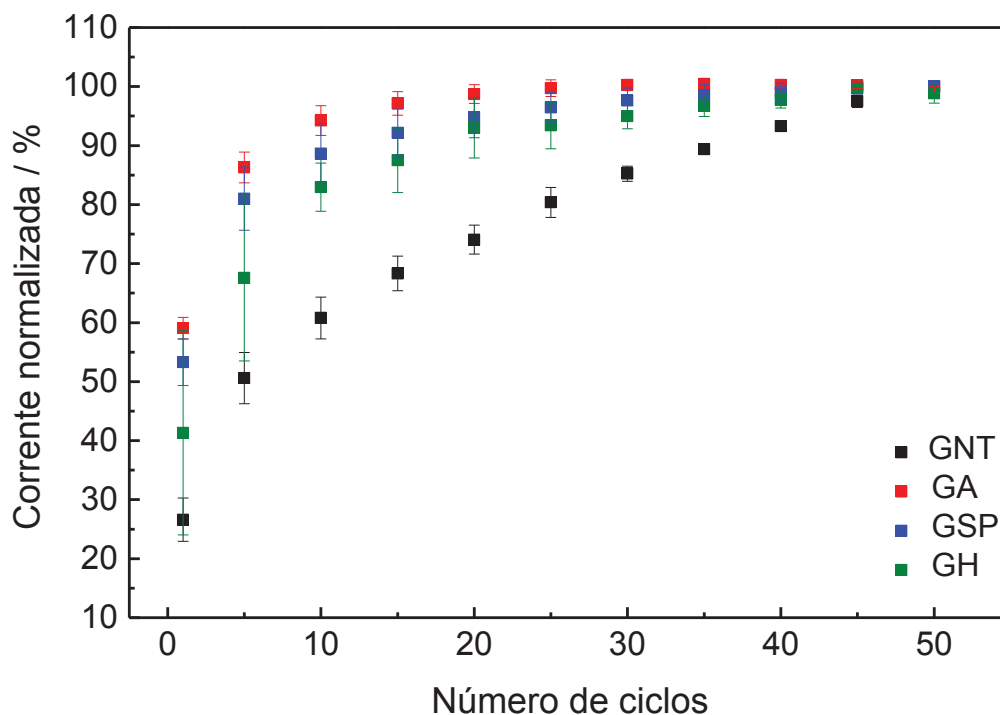


A partir dos voltamogramas cíclicos da FIGURA 22 foi possível verificar a presença de dois processos faradaicos, sendo estes a oxidação, em $0,44 \text{ V}$, e a redução subsequente do Ni(OH)_2 em $0,35 \text{ V}$. Observando o comportamento do par $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ é nítido que o tratamento do grafite afeta a pré-concentração dos íons níquel na superfície do eletrodo. Foi observado um ganho de corrente em todos os tratamentos, reforçando a ideia de que os grupos funcionais gerados no grafite podem ser utilizados para a construção de sensores que necessitam do ancoramento de alguma espécie eletroativa.

Após a etapa de pré-concentração do níquel na superfície do eletrodo, o eletrodo é inserido em solução de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Os íons Ni^{2+} previamente adsorvidos na superfície do eletrodo são convertidos a Ni(OH)_2 e a medida em que o potencial aplicado se torna mais positivo, é registrado no voltamograma um pico de corrente devido a oxidação do Ni(OH)_2 a NiOOH [47].

Para verificar quantos ciclos são necessários para produzir um perfil voltamétrico estável do eletrodo, foi feito um estudo onde foram realizados 50 ciclos consecutivos, registrando-se os picos de corrente anódica do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. Uma vez que o objetivo do estudo foi avaliar o número de ciclos necessários para estabilizar a oxidação no níquel, a corrente foi normalizada em função da corrente máxima obtida em sua respectiva superfície. O gráfico apresentado pela FIGURA 23 ilustra os resultados obtidos para este estudo.

FIGURA 23. VARIAÇÃO DA CORRENTE DE PICO ANÓDICA (NORMALIZADA) DA FORMAÇÃO DE NIOOH EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS EM SOLUÇÃO DE KOH 0,1 mol L⁻¹ A UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,05 V s⁻¹.



Com base nos resultados é possível verificar que nos eletrodos preparados com grafite tratado, a corrente de oxidação do Ni(OH)₂ aumenta rapidamente durante os primeiros ciclos e, aos poucos, o ganho de corrente se torna menos significativo sendo que em 20 ciclos o valor atinge cerca de 96% da corrente máxima observada. O número de ciclos adotado está próximo ao utilizado por Cardoso de Sá e colaboradores no desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel. Em seu estudo as nanopartículas de níquel foram formadas em meio de NaOH 0,50 mol L⁻¹ aplicando-se 30 ciclos a 0,10 V s⁻¹ [87].

4.3.2. Mapeamento de EDS do eletrodo contendo íons níquel

Um mapeamento de energia dispersiva de raio x (EDS) permite a obtenção da composição elementar em uma dada superfície, sendo assim, para verificar como os íons níquel foram adsorvidos na superfície do grafite foi feito um mapeamento da sua superfície. Nas FIGURA 24 e FIGURA 25 são apresentados os resultados obtidos e revelam as regiões onde são observadas as maiores concentrações de níquel e oxigênio.

FIGURA 24. MAPEAMENTO DE EDS DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO CONTENDO 75% GRAFITE E 25% DE NUJOL; APÓS A ETAPA DE ADSORÇÃO DO NÍQUEL, ANTES DA CICLAGEM DO ELETRODO PARA FORMAÇÃO DO NIOOH EM AMPLIAÇÃO DE 1500X (A) GNT, (B) GNT, COM Ni ADSORVIDO, (C) GA, COM Ni ADSORVIDO, (D) GSP É COM Ni ADSORVIDO.

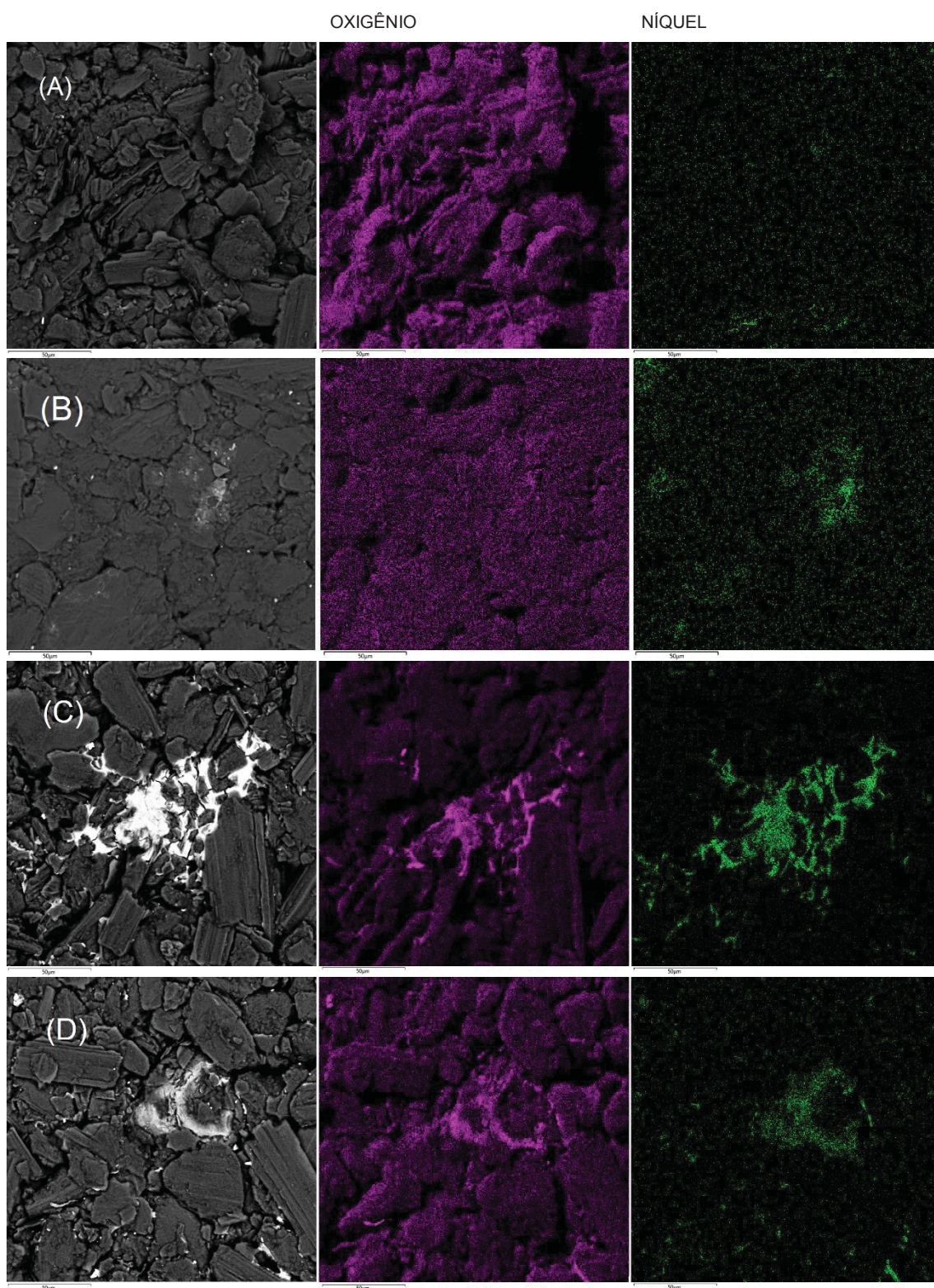
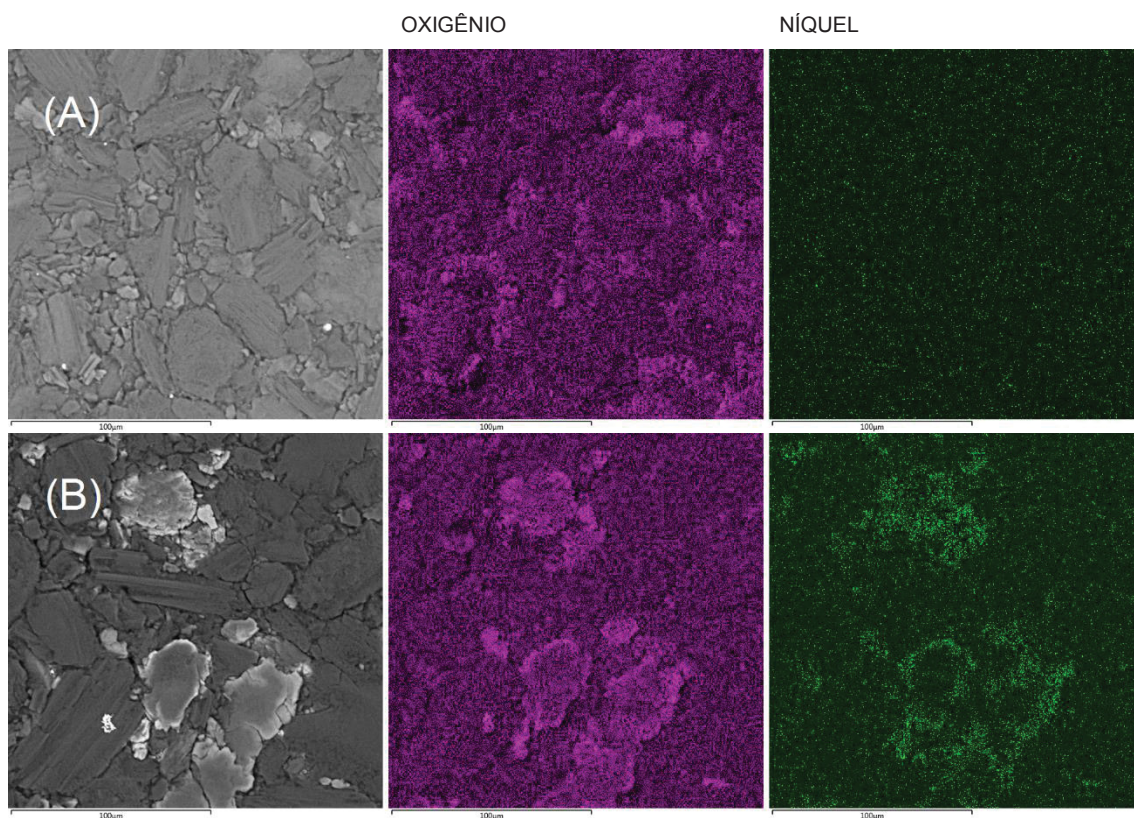


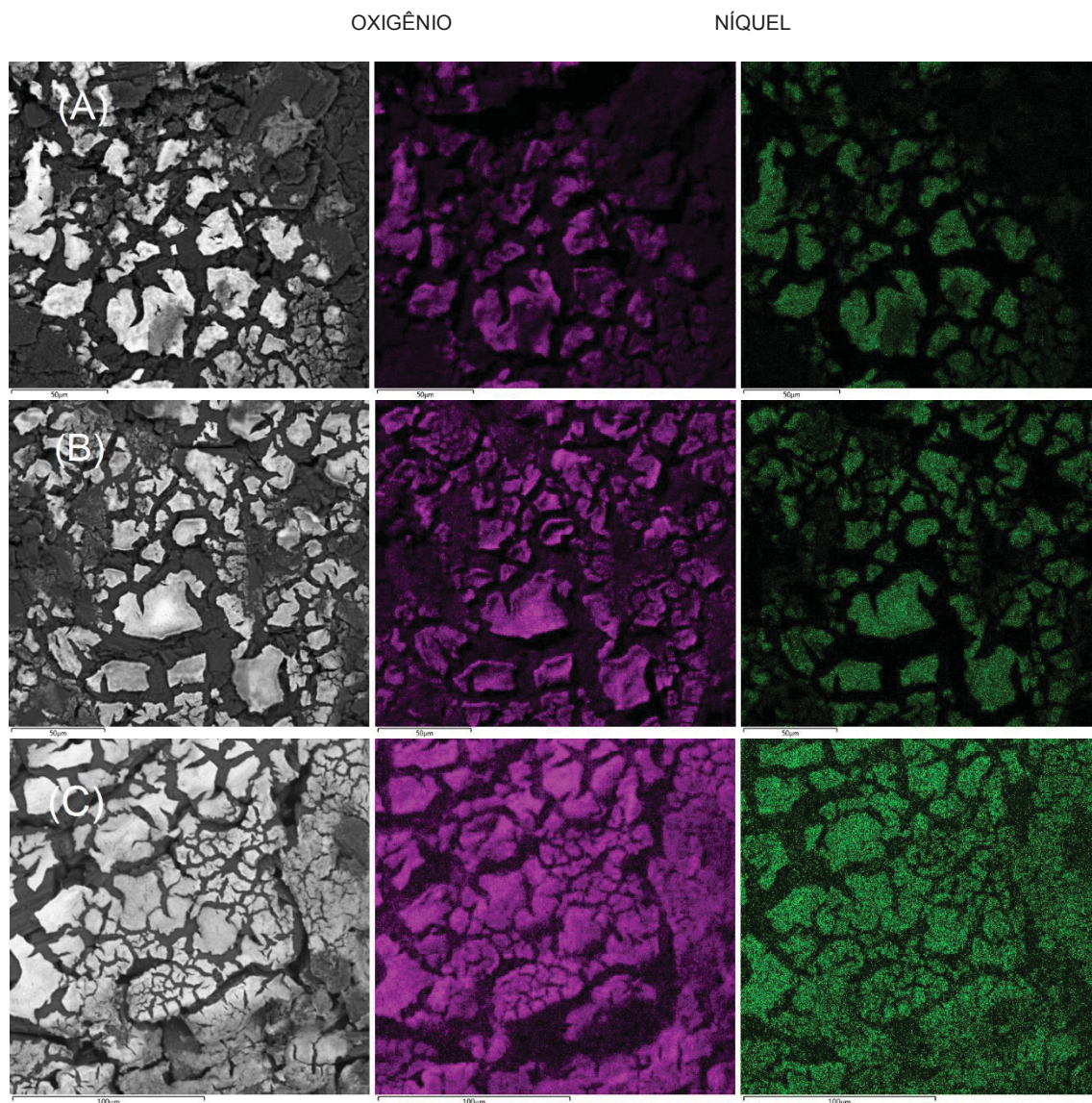
FIGURA 25. MAPEAMENTO DE EDS DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO CONTENDO GH 15%; APÓS A ETAPA DE ADSORÇÃO NO Ni, ANTES DA CICLAGEM DO ELETRODO PARA FORMAÇÃO DO NIOOH EM AMPLIAÇÃO DE 1500X (A) SEM NÍ ADSORVIDO (B) COM Ní ADSORVIDO.



Analisando-se as imagens na FIGURA 24 e FIGURA 25, é possível notar que o níquel é adsorvido em maior quantidade nas regiões da superfície onde o teor de oxigênio é maior, devido a densidade de carga mais negativa nestas áreas. Outro detalhe importante é que nestas regiões também coincidem com aglomerados de partículas pequenas de grafite e às margens dos grãos, principalmente no grafite ativado pelo método de Hummers.

Também foi feito um mapeamento da superfície do eletrodo após a ciclagem do eletrodo modificado, representado pela FIGURA 26, para visualizar de que forma o níquel se distribui na superfície quando está pronto para uso.

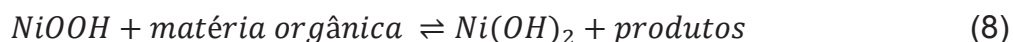
FIGURA 26. MAPEAMENTO DE EDS DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO APÓS A ETAPA DE ADSORÇÃO NO NÍQUEL E CICLAGEM DO ELETRODO PARA FORMAÇÃO DO NiOOH . (A) GA, (B) GSP, (C) GH NA PROPORÇÃO DE 15%.



Depois da etapa de ciclagem, o níquel forma um recobrimento distribuído de forma mais homogênea pela superfície. A ciclagem voltamétrica do eletrodo ocorre em meio básico e pelo mapeamento de oxigênio, pode ser afirmado que o níquel se distribuiu na forma de Ni(OH)_2 . O efeito da formação desse filme pode ser observado na corrente de pico de corrente anódica durante a etapa de ciclagem, que aumenta conforme o número de ciclos. Isso evidencia a importância da otimização desse parâmetro [55].

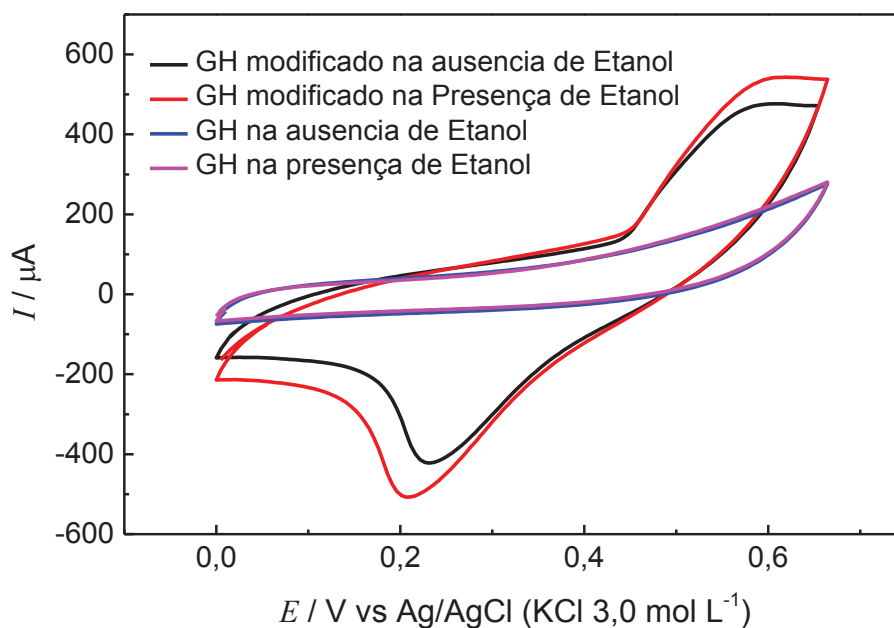
4.3.3. Avaliação do potencial analítico do eletrodo de pasta de carbono contendo íons níquel para determinação de etanol

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pelo níquel tem sido estudada a muito tempo. De modo geral, os sensores eletroquímicos utilizam o princípio de que a molécula orgânica é oxidada pelo níquel III em solução básica, de acordo com a Equação 8. Em que as moléculas de NiOOH apresentam orbitais d semipreenchidos que possuem a capacidade de oxidar diversas moléculas orgânicas, como por exemplo álcoois, carboidratos e aminas, em seguida, o Ni(OH)₂ é reoxidado a NiOOH, que estará disponível para reagir novamente [52,58].

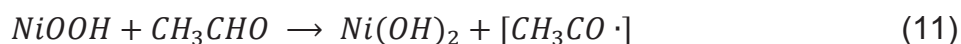
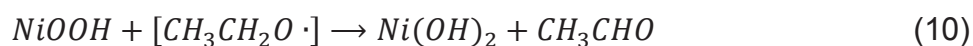
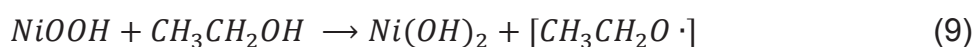


Baseando-se no potencial catalítico do oxihidróxido de níquel, é possível utilizar o grafite tratado como suporte para o ancoramento de níquel e utilizá-lo para fins analíticos. Neste sentido foi feito um experimento, cujos resultados estão expressos na FIGURA 27, para demonstrar a potencialidade do sensor proposto na oxidação do etanol devido a presença do NiOOH.

FIGURA 27. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS UTILIZANDO UM ELETRODO CONSTRUÍDO COM GH MODIFICADO COM NÍQUEL E NÃO MODIFICADO, EM SOLUÇÃO DE KOH 0,10 mol L⁻¹ NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ETANOL 0,01 mol L⁻¹.

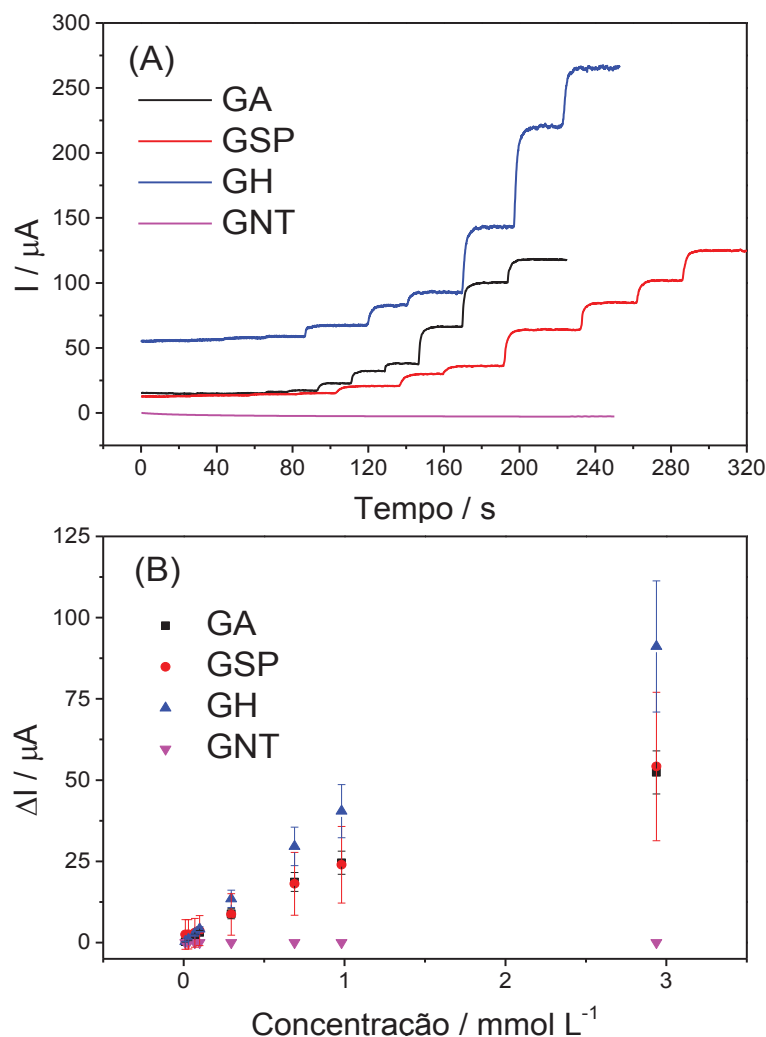


De acordo com os perfis voltamétricos registrados, ocorre um aumento na corrente de pico anódico do níquel, indicando que a oxidação do etanol foi catalisada pela presença de níquel III e este estaria sendo regenerado devido ao potencial aplicado no sensor. De acordo com Golikand et al. e Fleischmann et al. o etanol seria primeiramente adsorvido na superfície no NiOOH, e posteriormente é oxidado a etanal. A oxidação do aldeído também pode ser catalisada pelo níquel, formando ácido carboxílico de acordo com as Equações 9, 10, 11 e 12 [52,88,89].



Para verificar qual o intervalo de resposta linear da corrente de oxidação com a concentração do etanol, foi feito um estudo utilizando amperometria, potencial fixado em 550 mV, com sucessivas adições de etanol para valores de concentração 0,01 e 11,1 mmol L⁻¹. Na FIGURA 28 estão representadas as curvas de concentração em função da corrente e os amperogramas obtidos com os três eletrodos.

FIGURA 28. RESPOSTAS AMPEROMÉTRICAS DOS ELETRODOS DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO E NÃO MODIFICADO EM RELAÇÃO A ADIÇÃO DE ETANOL (A) E A CURVA ANALÍTICA CORRESPONDENTE AOS SEUS RESPECTIVOS ELETRODOS (B).

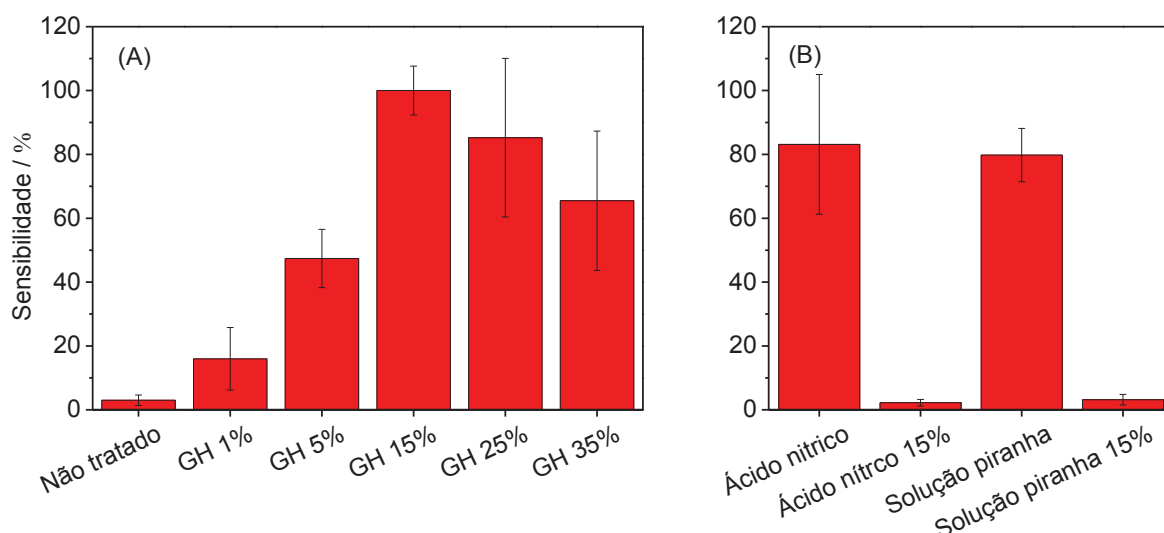


Os amperogramas registrados na FIGURA 28 (A) mostram que existe uma dependência entre a concentração e a corrente elétrica registrada, com exceção do eletrodo não modificado, pois, assim como visto anteriormente na FIGURA 27, o etanol não é oxidado na ausência do NiOOH . Já nas curvas analíticas, representadas na FIGURA 28 (B), é possível associar um intervalo de concentração na qual a corrente responde de forma linear, sendo que esta faixa está compreendida entre 0,1 e 1,0 mmol L^{-1} , mantendo o coeficiente de determinação (R^2) próximo de 0,99.

4.3.4. Efeito da composição do eletrodo e do potencial de detecção no desempenho analítico

A composição da pasta de carbono utilizada na construção dos eletrodos consiste em um parâmetro importante para o seu desempenho analítico, pois a quantidade de modificador (grafite tratado) pode afetar a condutividade do sensor, a quantidade de níquel adsorvido e, conseqüentemente, a resposta de cada sensor eletroquímico. Neste sentido, a FIGURA 29 ilustra um estudo realizado avaliando a sensibilidade do sensor para determinação de etanol em função da composição do compósito.

FIGURA 29. VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO SENSOR (NORMALIZADA) EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA PASTA DE CARBONO, (A) GH, (B) GA E GSP.

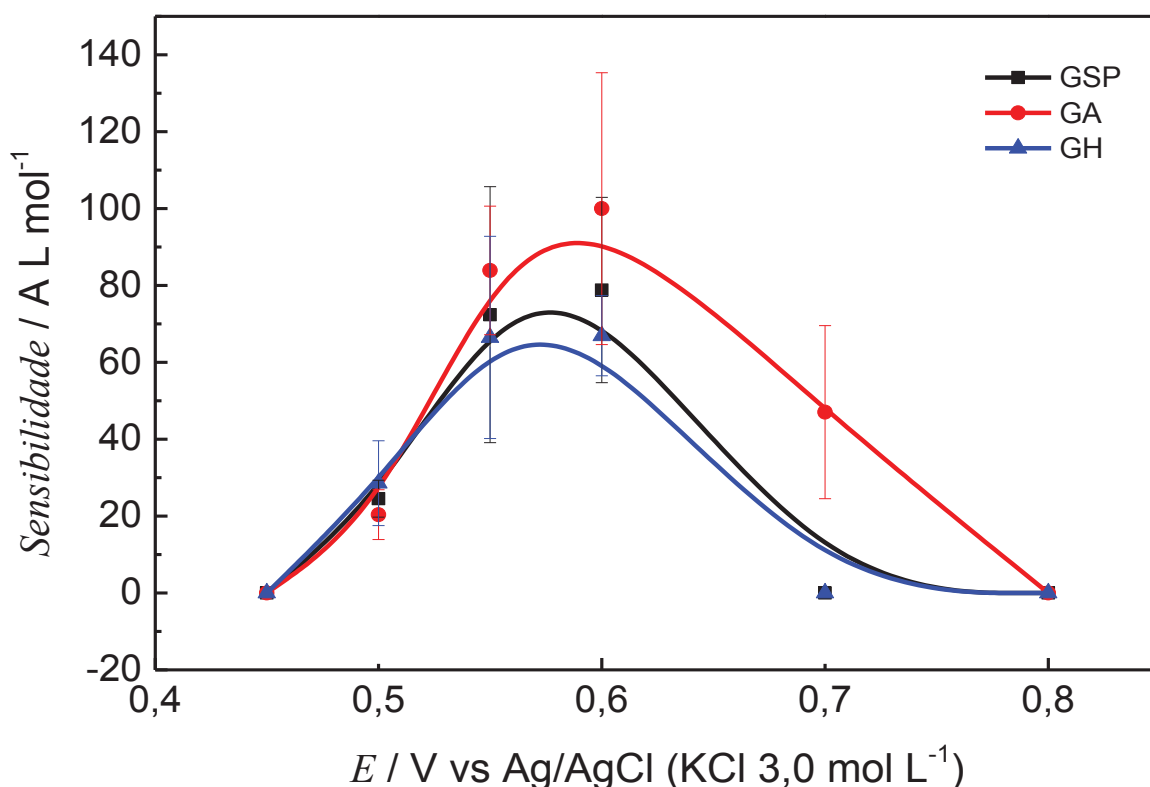


A partir da FIGURA 29 verifica-se que o desempenho analítico do grafite tratado pelo método de Hummers (GH), aumenta conforme a quantidade de grafite ativado é adicionada, apresentando um valor ótimo quando o compósito é constituído de 15% de grafite tratado, sendo também compósito que apresentou melhor desempenho em relação aos demais tratamentos. Em contrapartida, concentrações mais elevadas do grafite tratado promoveu uma redução no seu desempenho analítico, tornando-o mais resistivo devido a sua baixa condutividade, além de que também tornou a pasta mais frágil e quebradiça. Já as pastas contendo GA e GSP mantiveram condutividade suficientemente elevada para que os eletrodos pudessem ser construídos sem a adição de grafite não tratado na pasta sem

comprometer o desempenho do sensor. Porém seu desempenho foi pouco menor em relação ao GH.

Um parâmetro importante é o potencial de detecção que será aplicado durante a medida amperométrica. Se este for muito baixo, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ não será oxidado e não será observado sinal de corrente como resposta à presença do analito. Entretanto se o potencial for muito elevado, próximo ao ponto de descarga de hidrogênio, pode ocorrer a formação de bolhas de gás na superfície do eletrodo e até mesmo remover o níquel do sensor. Neste sentido, foi feita uma avaliação do potencial aplicado na sensibilidade do método, cujos resultados estão ilustrados na FIGURA 30.

FIGURA 30. SENSIBILIDADE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO PARA DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM MEIO DE KOH 0,10 mol L⁻¹ NOS ELETRODOS COM GRAFITE TRATADOS.



A partir da FIGURA 30 pode ser observado que em potenciais menores que 0,450 V não foi registrada variação na corrente dentro da faixa de concentração testada. Porém com o aumento do potencial ocorre um aumento na sensibilidade do método, atingindo máximo em 0,60 V. A partir deste ponto a sensibilidade começa a reduzir devido ao potencial promover a formação de bolhas na superfície do

eletrodo. Considerando que não há diferença significativa entre os potenciais de +0,55 V e +0,60 V, o potencial escolhido para dar sequência aos estudos foi de 0,55 V.

4.4. DESEMPENHO ANALÍTICO E DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS

Na TABELA 4 estão apresentados os parâmetros analíticos referentes a algumas figuras de mérito que foram observadas para o procedimento para determinação do etanol.

TABELA 4. FIGURAS DE MÉRITO AVALIADAS PARA SENSORES COM GRAFITE TRATADO COM ÁCIDO NÍTRICO, COM SOLUÇÃO PIRANHA E PELO MÉTODO DE HUMMERS. (N=6)

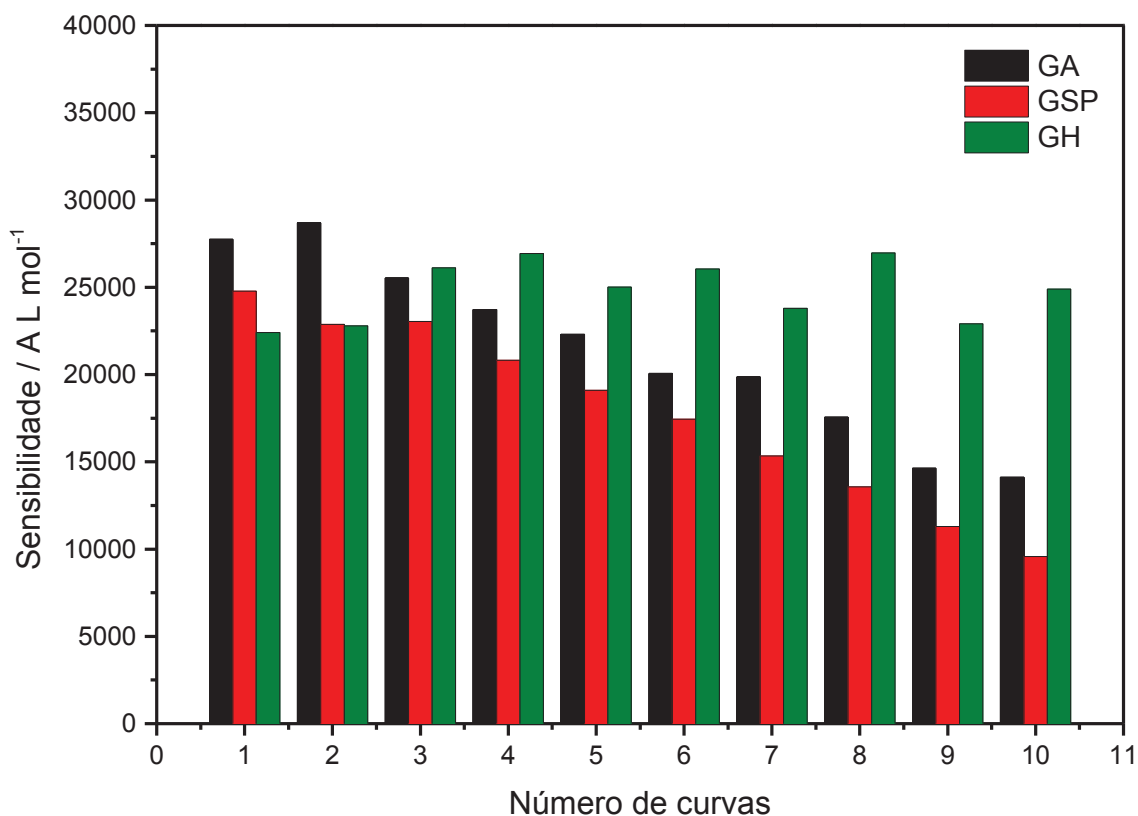
	GA	GSP	GH
Curva média	$i=0,0275[\text{EtOH}]+1,83.10^{-8}$	$i=0,0229[\text{EtOH}]+1,76.10^{-6}$	$i=0,0421[\text{EtOH}]+9,75.10^{-8}$
R²	0,99	0,99	0,99
Faixa linear	0,04 a 1,00 mmol L ⁻¹	0,07 a 1,00 mmol L ⁻¹	0,02 a 1,00 mmol L ⁻¹
LOD	0,01 mmol L ⁻¹	0,02 mmol L ⁻¹	0,02 mmol L ⁻¹
LOQ	0,04 mmol L ⁻¹	0,05 mmol L ⁻¹	0,05 mmol L ⁻¹

A partir dos resultados representados na TABELA 4, foi observado que o grafite tratado com ácido nítrico e com solução piranha apresentaram sensibilidades semelhantes, enquanto que para o grafite tratado pelo método de Hummers obteve sensibilidade 167% maior em relação às outras amostras de grafite. Foi obtida uma linearidade satisfatória dentro de uma faixa que vai de 0,02 a 1,00 mmol L⁻¹ para todos os materiais avaliados. Os experimentos foram realizados em 6 réplicas, pois desta forma também é possível obter informações que dizem respeito a reprodutibilidade. Para uma amostra de etanol com concentração 0,2 mmol L⁻¹, o desvio padrão relativo para a sua determinação foi de 4,3%, 5,0% e 10% para os sensores construídos com grafite tratado com ácido nítrico, solução piranha e pelo método de Hummers respectivamente, indicando uma boa reprodutibilidade.

Além disso, também foi feito um estudo de repetibilidade, em que foram avaliados os sensores durante 10 curvas consecutivas, contendo 5 pontos dentro da faixa linear observada durante os experimentos. Registrando-se então, a sua

sensibilidade em função no número de curvas realizadas. Os resultados estão representados na FIGURA 31.

FIGURA 31. ESTUDO DE REPETIBILIDADE DA SENSIBILIDADE DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO COM GRAFITE TRATADO E NÃO TRATADO.

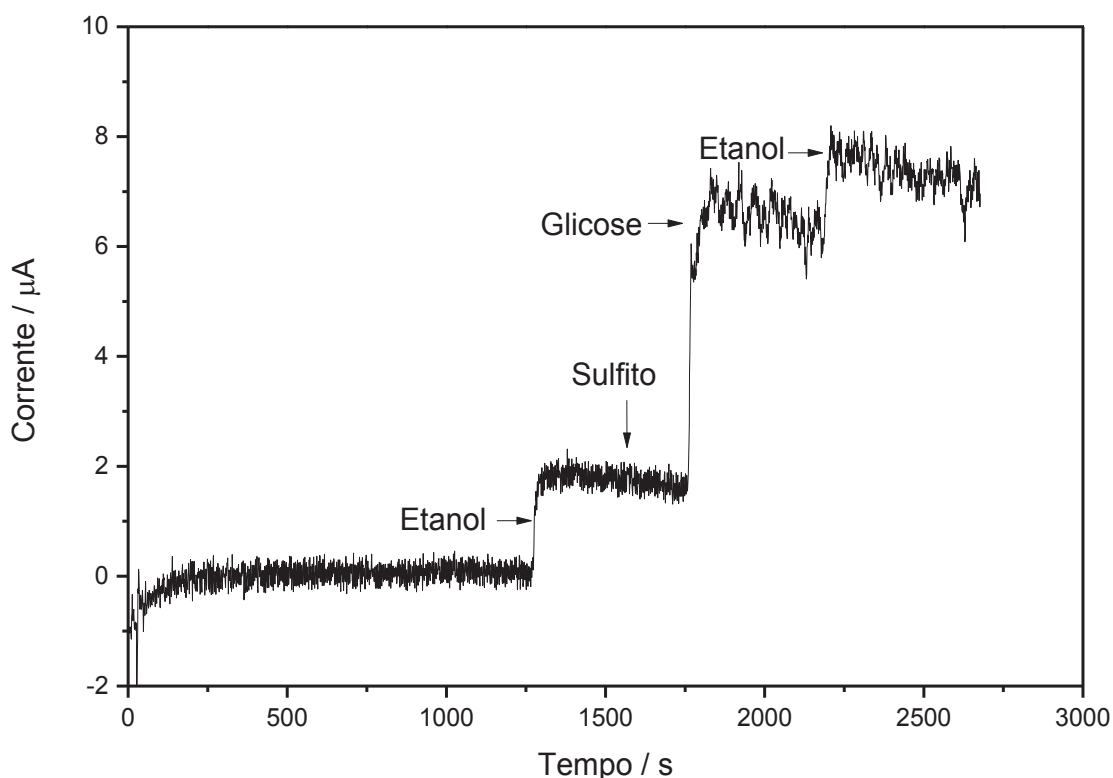


Com base na FIGURA 31., observa-se que a sensibilidade dos sensores construídos com grafite tratado com ácido nítrico e com solução piranha decresce conforme ele vai sendo usado, sendo um forte indicativo de que o níquel estaria sendo liberado para a solução e comprometendo o desempenho do sensor. Tal fato não ocorreu no sensor construído com grafite tratado pelo método de Hummers, sendo que a sensibilidade variou aleatoriamente a um fator menor do que 10% entre cada utilização, indicando que o tratamento promoveu uma melhoria no eletrodo no sentido de manter a resposta amperométrica com maior repetibilidade. Este resultado já era esperado, tendo em vista que no mapeamento de EDS e na titulação de Bohem foram identificados maiores teores de grupos oxigenados, logo há maior interação eletrostática para promover a adsorção dos íons níquel.

A glicose e o sulfito de sódio são substâncias comumente adicionados a bebidas alcoólicas. Assim, para avaliar há a possibilidade de que elas atuem como

interferentes nas amostras foram realizados estudos visando relacionar os seus respectivos efeitos na corrente amperométrica registrada enquanto é feito o uso dos eletrodos modificados com hidróxido de níquel.

FIGURA 32. AMPEROGRAMA OBTIDO DURANTE O ESTUDO DE INTERFERENTES FAZENDO ADIÇÕES DE ADIÇÃO DE ETANOL, SULFITO E GLICOSE.



De acordo com o amperograma da FIGURA 32, ao adicionar sulfito na célula eletroquímica na concentração máxima permitida, não ocorre ganho de corrente. Nesse caso o etanol ainda pode ser quantificado sem grandes problemas, caso seja feito o uso do aditivo. Em contrapartida, a adição da glicose na mesma concentração que o etanol promoveu um ganho de cerca de 270% maior que a do próprio analito. Esse tipo de situação necessitaria de uma etapa de pré-tratamento das amostras através de destilação para que a glicose não atuasse como interferente.

O estudo de adição e recuperação foi realizado com o objetivo de avaliar possíveis efeitos de matriz na determinação do etanol nas amostras de bebidas destiladas. O experimento foi conduzido avaliando-se apenas um nível de concentração do etanol, tendo em vista que as amostras já vêm em concentração

elevada havendo a possibilidade de ajustar a diluição do analito conforme for necessário. Os resultados estão expressos na TABELA 5.

TABELA 5. RESULTADOS OBTIDOS PARA ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ETANOL EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE BEBIDAS DESTILADAS UTILIZANDO UM ELETRODO CONSTRUÍDO COM GH 15% EM MEIO DE KOH 0,10 mol L⁻¹.

Amostras	Conc. na amostra / mol L⁻¹	Conc. encontrada* / mol L ⁻¹	%Recuperação
Vodca	9,9 ± 0,9	17,7 ± 2	112
Cachaça	7,89 ± 0,5	15,0 ± 0,4	103
Pisco	8,5 ± 0,2	15,5 ± 0,9	99
Uísque	9,5 ± 0,1	16,2 ± 0,5	96

*Adição de 6,94 mol L⁻¹ na amostra bruta.

Utilizando o procedimento proposto foi obtida uma boa precisão, com desvios de no máximo 12% do valor esperado, indicando que a matriz não interfere significativamente na determinação, contudo vale lembrar de que as amostras consistem em bebidas destiladas não adocicadas.

Com os parâmetros experimentais definidos o sensor foi aplicado para determinação de etanol em amostras de bebidas alcoólicas. O método escolhido para quantificação foi a de adição de padrão, exemplificado na FIGURA 33. A exatidão dos resultados foi avaliada por um estudo de adição e recuperação e também comparando os resultados obtidos pelo método proposto com um método de referência, que relaciona a densidade com a concentração de etanol [90]. Os resultados estão representados na TABELA 6.

FIGURA 33. (A) AMPEROGRAMA OBTIDO EM UMA AMOSTRA DE UÍSQUE DURANTE O PROCEDIMENTO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO E SUA RESPECTIVA (B) CURVA ANALÍTICA.

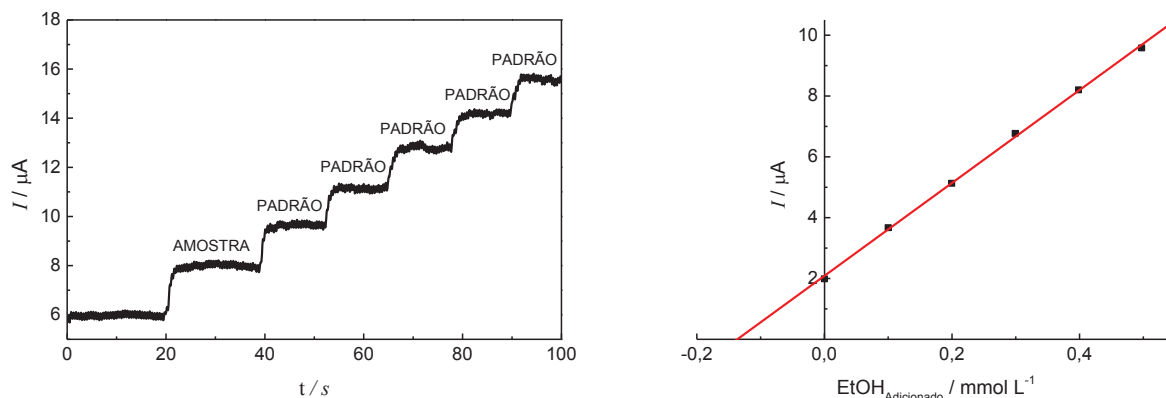


TABELA 6. TEOR ALCOÓLICO DAS AMOSTRAS MEDIDAS ATRAVÉS DA DENSIDADE E PELO MÉTODO AMPEROMÉTRICO E OS RESTADOS DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO; EXPERIMENTO REALIZADO EM TRIPLICATA.

	%amp	%densidade	Erro percentual relativo
Vodca	48,8 ± 0,4	49,7 ± 4	-1,8%
Cachaça	39,2 ± 0,2	41,2 ± 7	-4,8%
Pisco	41,8 ± 0,1	45,4 ± 8	-7,9%
Uísque	48,5 ± 0,1	49,6 ± 4	-2,2%

Aplicando-se um teste t foi observado que os resultados obtidos para as amostras de bebidas alcoólicas pelo método amperométrico foram aceitáveis quando comparados ao método da densidade a um nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos neste procedimento estão próximos aos encontrados na literatura. Tattamanti et al. [91] também desenvolvam um sensor baseado na reação de oxidação do etanol, no entanto utilizando nanopartículas de níquel para a construção de um compósito. A faixa linear observada no trabalho deles foi de 0,01 a 0,1 mmol L⁻¹ com limites de detecção idênticos aos observados nos sensores modificados com níquel utilizando grafite tratado.

5. CONCLUSÕES

As imagens de microscopia eletrônica mostraram que o grafite possui um formato irregular e bem definido. Porém, com os resultados obtidos com os espectros Raman, observa-se que o tratamento oxidativo do grafite promove alterações estruturais, destacando-se o grafite ativado pelo método de Hummers. Esses resultados associados aos espectros de infravermelho permitiram concluir que o tratamento promove a funcionalização do material, o que também foi confirmado na titulação de Boehm.

Os dados da caracterização eletroquímica do eletrodo indicaram diferenças que podem ser atribuídas a oxidação do grafite. A oxidação do grafite promoveu alteração no perfil voltamétrico da sonda ferri/ferro, sendo, em conjunto com as demais caracterizações, um forte indicativo que o tratamento do grafite promoveu um aumento de cargas negativas na sua superfície.

Os eletrodos preparados com grafite tratado apresentou bom desempenho para adsorção de íons níquel quando comparados ao grafite não tratado. Esses eletrodos se mostraram adequados para a oxidação de etanol, o que permitiu o desenvolvimento de um método analítico para a determinação desse analito em amostras de bebidas alcoólicas destiladas.

O procedimento para quantificação de etanol utilizando os eletrodos construídos utilizando o grafite tratado apresentou limite de quantificação entre 0,01 a 1,00 mmol L⁻¹. Os sensores construídos com o grafite tratado pelo método de Hummers obtiveram melhor desempenho em relação aos demais sensores, mostrando-se mais sensível e mais estáveis, além de que dos materiais testados, foi o único que apresentou uma boa repetibilidade.

REFERÊNCIAS

- [1] STRADIOTTO, N.R.; Yamanaka, H.; et al. Review Electrochemical Sensors : A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **J.Braz.Chem.Aoc.**, v. 14, n. 2, p. 159–173, 2003.
- [2] Skoog, D.A.; West, D.M.; et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2014.
- [3] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.
- [4] WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. WILEY-VCH, 2006.
- [5] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. New York: 2001.
- [6] BAREK, J.; ZIMA, J. Eighty Years of Polarography - History and Future. **Electroanalysis**, v. 15, p. 467–472, 2003.
- [7] NAVRÁTIL, T.; ŠVANCARA, I.; et al. Mercury and Mercury Electrodes: The Ultimate Battle for the Naked Existence (A Consideration). **Sensing in Electroanalysis**, v. 6, p. 23-53 2011.
- [8] SOUZA, D. DE; MACHADO, S.A.S.; et al. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.
- [9] MOSES, P.R.; MURRAY, R.W.; et al. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882–1886, 1975.
- [10] FÁTIMA BRITO SOUZA, M. De; SOUZA, M.F.B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997.
- [11] TALLMAN, D.E.; PETERSEN, S.L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. **Electroanalysis**, v. 2, n. 7, p. 499–510, 1990.
- [12] LIMA, F. DE; GOZZI, F.; et al. Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1763–1768, 2011.
- [13] KALCHER, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. **Electroanalysis**, v. 2, n. 6, p. 419–433, 1990.

- [14] VYTRÁS, K.; ŠVANCARA, I.; et al. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 74, n. 10, p. 1021–1033, 2009.
- [15] ADAMS, R.N. Carbon Paste Electrodes. **Anal. Chem.**, v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.
- [16] ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; et al. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 311–345, 2001.
- [17] ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; et al. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 7–28, 2009.
- [18] RICE, M.E.; GALUS, Z.; et al. Graphite paste electrodes. Effects of Paste compositions and surface states on Electron-Transfer rates. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 143, n. 1–2, p. 89–102, 1983.
- [19] SYS, M.; ŠVECOVÁ, B.; et al. Determination of vitamin E in margarines and edible oils using square wave anodic stripping voltammetry with a glassy carbon paste electrode. **Food Chemistry**, v. 229, p. 621–627, 2017.
- [20] AGUILAR, R.; DÁVILA, M.M.; et al. Capability of a carbon-polyvinylchloride composite electrode for the detection of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 6, p. 851–859, 2004.
- [21] RUIZ, G.; REVIEJO, A.J.; et al. Graphite - Teflon Composite Bienzyme Electrodes for the Determination of Cholesterol in Reversed Micelles . **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 6, p. 1190–1195, 2001.
- [22] BARSAN, M.M.; PINTO, E.M.; et al. Development and characterization of a new conducting carbon composite electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 635, n. 1, p. 71–78, 2009.
- [23] MORENO-BARON, L.; MERKOÇI, A.; et al. Graphite-epoxy composite as an alternative material to design mercury free working electrodes for stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 18, p. 2599–2605, 2003.
- [24] HONEYCHURCH, K.C. The voltammetric behaviour of lead at a hand drawn pencil electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry. **Analytical Methods**, v. 7, p. 2437–2443, 2015.
- [25] RIVAS, G.A.; RUBIANES, M.D.; et al. Carbon nanotubes paste electrodes. A new alternative for the development of electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 19, n. 7–8, p. 823–831, 2007.
- [26] GÜRSU, H.; GENÇTEN, M.; et al. One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their

application in vanadium redox batteries. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 239–249, 2017.

[27] SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.

[28] PRETSCHUH, C.; SCHWARZINGER, C.; et al. Characterization of Conductive Nanographite Melamine Composites. **Open Journal of Composite Materials**, v. 2014, n. January, p. 61–71, 2014.

[29] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; et al. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: 2008.

[30] WISSLER, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 142–150, 2006

[31] LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: 1999.

[32] CHELGANI, S.C.; Rudolph, M.; et al. A review of graphite beneficiation techniques. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 37, n. 1, p. 58–68, 2015.

[33] PURUSHOTHAMA, H.T.; NAYAKA, Y.A.; et al. Journal of Science : Advanced Materials and Devices Pencil graphite electrode as an electrochemical sensor for the voltammetric determination of chlorpromazine. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 2, p. 161–166, 2018.

[34] BUONO, C.; DAVIES, P.R.; et al. Spectroscopic and atomic force studies of the functionalisation of carbon surfaces: new insights into the role of the surface topography and specific chemical states. **Faraday Discuss.**, v. 173, n. 0, p. 124–133, 2014.

[35] DONGIL, A.B.; BACHILLER-BAEZA, B.; et al. Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, n. 1, p. 179–189, 2011.

[36] TOEBES, M.L.; HEESWIJK, J.M.P. VAN; et al. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 307–315, 2004.

[37] SOCIETY, R.; BRODIE, B.C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, n. 1859, p. 249–259, 1859.

[38] HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, 80(6), 1339–1339.

[39] TALYZIN, A. V.; MERCIER, G.; et al. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. **Carbon**, v. 115, p. 430–440, 2017.

- [40] OLANIPEKUN, O.; OYEFUSI, A.; et al. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Adsorption of lead over graphite oxide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 857–860, 2014.
- [41] URBANICZKY, C.; LUNDSTRÖM, K. Voltammetric studies on carbon paste electrodes. The influence of paste composition on electrode capacity and kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 176, n. 1–2, p. 169–182, 1984.
- [42] KALINKE, C.; WOSGRAU, V.; et al. Green method for glucose determination using microfluidic device with a non-enzymatic sensor based on nickel oxyhydroxide supported at activated biochar. **Talanta**, v. 200, p. 518–525, 2019.
- [43] GOGOLA, J.L.; MARTINS, G.; et al. Label-free electrochemical immunosensor for quick detection of anti-hantavirus antibody. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 842, p. 140–145, 2019.
- [44] HASSAN, H.B.; HAMID, Z.A.; et al. Electrooxidation of methanol and ethanol on carbon electrodeposited Ni-MgO nanocomposite. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 616–627, 2016.
- [45] VYTRAS, I.Š.; KALCHER, K.; et al. **Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes**. CRC Press, 2012.
- [46] WEHRENS-DIJKSMA, M.; NOTTEN, P.H.L. Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 18, p. 3609–3621, 2006.
- [47] HUTTON, L.A.; VIDOTTI, M.; et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1649–1658, 2011.
- [48] H. BODE, K.D. Und J.W. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode - i. Über das nickel (ii)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, p. 1079–1087, 1966.
- [49] CORDOBA-TORRESI, S.I. Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 6, p. 1554, 1991.
- [50] DEBELA, A.M.; ORTIZ, M.; et al. Surface functionalisation of carbon for low cost fabrication of highly stable electrochemical DNA sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 71, p. 25–29, 2015.
- [51] BERNARD, M. C., CORTES, R., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., BERNARD, P., SENYARICH, S. Structural defects and electrochemical reactivity of [beta]-Ni(OH)₂. **Journal of Power Sources**, v. 63, p. 247–254, 1996.
- [52] FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; et al. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 31, n. 1, p. 39–49, 1971.

- [53] WANNAPROM, N.; VANALABHPATANA, P. Electro-Oxidation of Aldehydes in Alkaline Solution by Electropolymerized Nickel Salen-Based Film Modified Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. G86–G97, 2014.
- [54] LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; et al. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799–809, 2001.
- [55] MIAO, Y.; OUYANG, L.; ET AL. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 428–439, 2014.
- [56] BLANCO, S.; VARGAS, R.; et al. A novel nickel nanowire amperometric sensor: Direct current vs. alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 740, p. 61–67, 2015.
- [57] CHUNG, H.; YANG, H.; et al. Nickel oxide-modified composite electrode for electrochemical detection of polyhydroxyl compounds in liquid chromatographic analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 471, n. 2, p. 195–202, 2002.
- [58] VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; et al. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, electrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 734–738, 2010.
- [59] BARBOSA, A.F.B.; OLIVEIRA, V.L.; et al. Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 746, p. 31–38, 2015.
- [60] VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N.E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. Porto Alegre: 2004.
- [61] CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Company of the National Supply (Conab) Follow-up of the Brazilian harvest: Sugarcane**. p. 70, 2018.
- [62] NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. Porto Alegre: Artmed, 2011.
- [63] MEGA, J.F.; NEVES, E.; et al. A produção da cerveja no brasil. **Revista Citino**, v. 1, n. 1, p. 34–42, 2011.
- [64] PINHEIRO, P.C.; LEAL, M.C.; et al. Origem, produção e composição química da cachaça. **Química Nova na Escola**, v. 18, p. 3–8, 2003.

- [65] BRASIL, Decreto nº 6871, de 4 de junho de 2009. Regulamentação Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 04 de junho de 2009.
- [66] ZHANG, J.; ZOU, H.; et al. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 16, p. 3712–3718, 2003.
- [67] MUZYKA, R.; KWOKA, M.; et al. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. **New Carbon Materials**, v. 32, n. 1, p. 15–20, 2017.
- [68] BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- [69] YUST, C.S.; MORGAN, C.S.; et al. Transmission Electron Microscopy of Polycrystalline Graphite. **Carbon**, v. 8, p. 449–451, 1970.
- [70] FERRARI, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder , electron – phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47–57, 2007.
- [71] CHIPARA, D.M.; CHIPARA, A.C.; et al. Raman Spectroscopy of Carbonaceous Materials : A Concise Review. **Spectroscopy**, v. 26, n. 10, p. 2–7, 2011.
- [72] REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2271–2288, 2004.
- [73] LAZARENKO, O.; VOVCHENKO, L.; et al. The effect of graphite functionalization on electrical and shielding properties of epoxy composites. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 639, n. 1, p. 94–104, 2016.
- [74] ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; et al. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016.
- [75] ACIK, M.; LEE, G.; et al. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115 p. 19761–19781, 2011.
- [76] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R., **Introdução à Espectroscopia**, Cengage Learning, 2010.
- [77] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Pearson, 2014.
- [78] ZHANG, G.; WEN, M.; et al. Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix. **RSC Advances**, v. 8, n. 1, p. 567–579, 2018.

- [79] FAN, Z.; WANG, K.; et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1686–1689, 2010.
- [80] KALINKE, C.; MANGRICH, A.S.; et al. Biochar prepared from castor oil cake at different temperatures: A voltammetric study applied for Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions preconcentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 526–532, 2016.
- [81] PLONSKA-BRZEZINSKA, M.E.; Lapinski, A.; et al. The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. **Carbon**, v. 49, n. 15, p. 5079–5089, 2011.
- [82] BRETT, C.; BRETT, A. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, p. 427, 1993.
- [83] KIM, Y.-T.; ITO, Y.; et al. Drastic change of electric double layer capacitance by surface functionalization of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 23, p. 234106, 2005.
- [84] RANDIN, J.P.; YEAGER, E. Differential capacitance study on the edge orientation of pyrolytic graphite and glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 313–322, 1975.
- [85] BARTON, S.S.; EVANS, M.J.B.; et al. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. **Carbon**, 35(9), 1361–1366, 1997.
- [86] WU, Y.; MAO, X.; et al. Electroanalytical application of graphite nanofibers paste electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 145, n. 2, p. 749–755, 2010.
- [87] SÁ, A.C. DE; SEDENHO, G.C.; et al. New Method for Carbohydrates Determination in Sugarcane Bagasse by HPAEC-RPAD Using Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Nickel Nanoparticles. **Electroanalysis**, n. 29, p. 1–10, 2017.
- [88] GOLIKAND, A.N.; ASGARI, M.; et al. Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, n. 1, p. 155–160, 2006.
- [89] GOLIKAND, A.N.; SHAHROKHIAN, S.; et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 1, p. 21–27, 2005.
- [90] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4^a ed., 2008.
- [91] TETTAMANTI, C.S.; RAMÍREZ, M.L.; et al. Nickel nanowires-based composite material applied to the highly enhanced non-enzymatic electro-oxidation of ethanol. **Microchemical Journal**, v. 142, n. March, p. 159–166, 2018.